

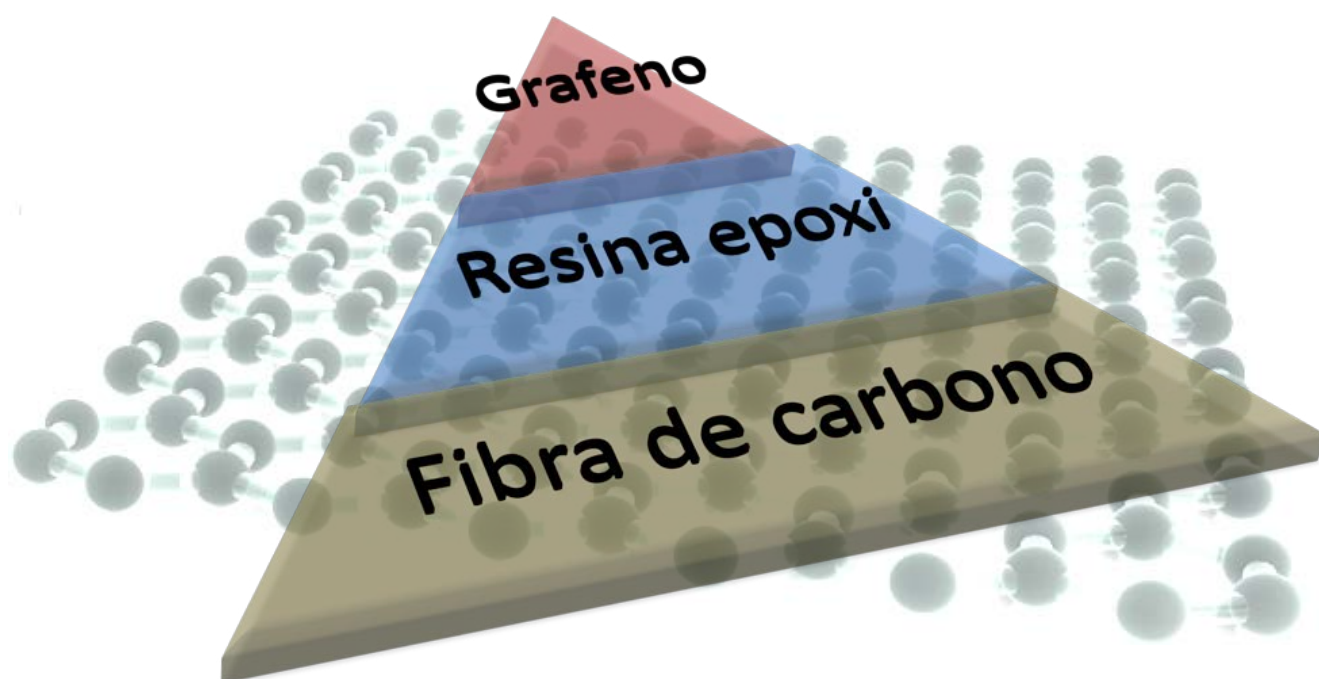


UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

# DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICOS BASADOS EN FIBRA DE CARBONO CONTINUA Y NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO



**JOSE MARÍA VÁZQUEZ MORENO**

Dirigida por: Dr. Miguel Ángel López Manchado

Tesis Doctoral

Madrid, 2017

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Desarrollo de materiales compuestos jerárquicos basados en  
fibra de carbono continua y nanopartículas de grafeno**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**José María Vázquez Moreno**

**Director**

**Miguel Ángel López Manchado**

**Madrid, 2018**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

*FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS/DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS  
MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA*



**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

*INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS*

**“DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICOS  
BASADOS EN FIBRA DE CARBONO CONTINUA Y  
NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO”**

**JOSE MARÍA VÁZQUEZ MORENO**

Dirigida por:

Dr. Miguel Ángel López Manchado

Tesis doctoral

Madrid 2017







**Madrid, 27 de Abril de 2017**

El Dr. Miguel Ángel López Manchado, Profesor de Investigación del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

**DECLARA**

Que autoriza la defensa del presente trabajo de investigación, titulado.” **DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICOS BASADOS EN FIBRA DE CARBONO CONTINUA Y NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO**” y realizado por **D. José M<sup>a</sup> Vázquez Moreno** para la obtención del título de Doctor en Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid.

Firmado:

Miguel Ángel López Manchado



*A mi madre*



**Si solo haces lo que sabes hacer,  
nunca serás más de lo que eres**



## AGRADECIMENTOS

Por fin ha llegado el final en este viaje de doctorado que empezó hace ya cuatro años. Tengo que dar las gracias a mucha gente pero como no debo de empezar por mi tutor el Dr. Miguel Ángel López Manchado, que confió en mí y me dio la oportunidad y las facilidades para poder aprender tantas cosas durante todo este tiempo, y que con su esfuerzo y dedicación ha permitido la realización de este trabajo. También quiero dar las gracias a Fernando Catalina y a Daniel López (director del ICTP) por darme todas las facilidades posibles para poder compaginar mi trabajo con acudir al Máster que me abrió la puerta al doctorado y al Instituto en estos años de tesis.

También quiero darle las gracias a todos mis profesores del Máster y a los compañeros de Máster y del Departamento en especial a la Dra. Raquel Verdejo que me ha ayudado siempre que se lo he pedido y a José María, y a todos los que de una u otra manera han hecho que este viaje haya sido mucho más llevadero, y de los que he aprendido siempre algo: Mario mil gracias por enseñarme todo lo que sabías sobre el grafeno y las resinas, y por acogerme con tanto cariño en el departamento, Alicia gracias por esos cafés y por entre muchas cosas enseñarme a encontrar tantas cosas en el laboratorio cuando no sabía aún donde estaba cada cosa, Mar gracias por enseñarme a buscar tantos artículos y referencias, Marta gracias por tu ayuda con el endnote me facilito muchísimo la vida escribiendo, Vanesa gracias por poder poner a postcurar las muestras tantas veces y por ayudarme con el SEM, Rubén gracias por estar siempre dispuesto a echarme un cable con cualquier cosilla, María gracias por facilitarme el poder utilizar el microscopio óptico con el que tantas muestras he podido analizar, Marianella mil gracias por enseñarme a crear una buena plantilla en Word y por tus palabras de ánimo, Alberto gracias por ser como eres y por tu ayuda con los DSC y TGA, Isabel gracias por ayudarme con la espectroscopia Raman,...Sois tantos y todos me habéis enseñado algo que aunque os parezcan tonterías a mí me han ayudado mucho a llegar hasta aquí, seguro que alguno me dejo, pero de verdad que mil gracias a todos.

Nacho, Jaime y Alex gracias por vuestra paciencia, y por haber seguido ahí a pesar de habernos visto menos durante este tiempo, porque os he sentido cerca y he podido apoyarme en vosotros siempre que lo he necesitado. Carlos muchas gracias por todo amigo, desde que nos conocimos en la Universidad hemos seguido el mismo camino ayudándonos a superar todos los baches que siempre se nos han ido presentando. Al final logramos superar la Ingeniería, el Máster y parece que los dos con mayor o menor dificultad hemos salido adelante con el Doctorado. Espero que aun nos queden muchas cosas que podamos seguir compartiendo muchos años más.

Como no también darle las gracias a mi tutora de la Universidad la Dra. M<sup>a</sup> Isabel Barrena que ha estado ahí siempre que la he necesitado, y al Dr. José María Gómez de Salazar, que siempre que he necesitado cualquier cosa él me ha brindado su ayuda.

Gracias al grupo de Materiales Compuestos del INCAR, en especial a Rosa, Clara, Ricardo, Patricia y Laura por su ayuda en la síntesis y caracterización del grafeno. Igualmente, gracias al Departamento de Ciencia de los Materiales en Gijón, a Jaime, Antonio y Silvia por su ayuda en la caracterización mecánica de los materiales.

Quiero dar las gracias también a mi hermana Marian por enseñarme tantas cosas pero sobretudo que hay otra forma de ver la vida, que todo siempre ocurre por un motivo y que siempre que la necesite estará ahí. A mi hermano Juan Alberto por aceptarme como soy, por estar ahí cuando le he necesitado, por tener tanta paciencia conmigo y quererme a pesar de tantas cosas. A mi padre por enseñarme que hay que luchar y a ser firme cuando uno toma una decisión y por todas las cosas buenas que he aprendido de él. Julia gracias por estar a mi lado en los momentos buenos y en los malos, poniendo siempre una sonrisa y animándome, y gracias sobre todo por querer tanto a mi familia y en especial a mi madre.

Gracias mama por todo lo que has hecho durante mi vida, gracias por ser tan generosa pensando siempre más en mí y en mis hermanos que en ti misma, por estar siempre ahí cuando te he necesitado por ofrecerme tu amor incondicional, tus chistes, tu alegría aun cuando estabas malita. Gracias mama por haberme hecho el hombre que soy hoy, porque sin ti no habría llegado a tener todo lo que tengo ni a ser todo lo que soy. Has sido y serás un modelo en mi vida porque siempre querré llegar a ser como tú.



No te imaginas como me duele no tenerte cerca y que vieses defendiendo este trabajo para que te sintieras orgullosa de mi. Gracias mama.

**¡GRACIAS A TODOS DE CORAZÓN!**



---

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	vii
PREFACE	1
RESUMEN	7
CAPÍTULO 1. MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICOS: ESTADO DEL ARTE	15
1.1 Introducción	17
1.2 Procesado de los materiales compuestos jerárquicos	19
1.2.1 Incorporación de las nanopartículas en la matriz	20
1.2.1.1 Técnicas de ultrasonidos	21
1.2.1.2 Agitación mecánica	22
1.2.1.3 Mezclado por cizalla	22
1.2.2 Incorporación de las nanopartículas en las fibras	25
1.2.2.1 Crecimiento de las CNPs sobre las fibras	25
1.2.2.2 Deposición electroforética de las CNPs	27
1.2.2.3 Injerto químico	29
1.2.2.4 Deposición mediante aerografía	30
1.3 Propiedades de los materiales compuestos jerárquicos	31
1.3.1 Comportamiento a tracción	31
1.3.2 Resistencia a cortadura interlaminar	36

1.3.3 Tenacidad a fractura	44
1.3.4 Fatiga	51
1.3.5 Conductividad eléctrica	57
1.3.6 Conductividad térmica	62
<b>CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO</b>	65
2.1 Introducción	67
2.2 Parte experimental	70
2.2.1 Síntesis del óxido de grafito	71
2.2.1.1 Método de Brodie	71
2.2.1.2 Método de Hummers modificado	72
2.2.1.3 Proceso de reducción/exfoliación térmica del GO	73
2.2.2 Caracterización de los TRGOs	74
2.3 Resultados y discusión	77
2.4 Conclusiones	88
<b>CAPÍTULO 3. NANOCOMPUESTOS RESINA EPOXI/GRAFENO</b>	89
3.1 Introducción	91
3.2 Parte experimental	92
3.2.1 Resinas epoxi	92
3.2.2 Preparación de los nanocompuestos	95
3.2.3 Caracterización de los nanocompuestos	96
3.3 Resultados y discusión	96

---

3.3.1 Optimización del método de dispersión	96
3.3.1.1 Dispersión mecánica combinada con ultrasonidos	97
3.3.1.2 Mezclado por calandra	98
3.3.1.3 Elección del método de dispersión	100
3.3.2 Propiedades de los nanocompuestos	106
3.3.2.1 Análisis morfológico	106
3.3.2.2 Efecto del grafeno en la reacción de curado	108
3.3.2.3 Propiedades mecánicas	109
3.3.2.4 Conductividad eléctrica	111
3.4 Conclusiones	113
<b>CAPÍTULO 4. MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICOS</b>	115
4.1 Introducción	117
4.2 Parte experimental	118
4.2.1 Materiales	118
4.2.2 Procesado de los materiales compuestos jerárquicos	125
4.2.2.1 Aerografía de las fibras de carbono	126
4.2.2.2 Proceso de infusión asistida por vacío (VARI)	128
4.2.3 Caracterización de los materiales	136
4.2.3.1 Comportamiento a tracción	137
4.2.3.2 Cortadura plana	139
4.2.3.3 Cortadura interlaminar	142

4.2.3.3 Tenacidad a fractura interlaminar en modo I estático	143
4.3 Resultados y discusión	146
4.3.1 Tracción en dirección longitudinal y transversal a la fibra	146
4.3.2 Cortadura plana	149
4.3.3 Cortadura interlaminar	151
4.3.4 Tenacidad a fractura	153
4.3 Conclusiones	156
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS	157
BIBLIOGRAFÍA	163

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Esquema representativo de un material compuesto jerárquico basado en una matriz nanoreforzada y fibras continuas	17
<b>Figura 1.2:</b> Niveles de estructuración del hueso	18
<b>Figura 1.3:</b> Esquema de la incorporación de las nanopartículas	20
<b>Figura 1.4:</b> Imágenes SEM de MWCNTs carboxilados (a) antes y (b) después de aplicar ultrasonidos	21
<b>Figura 1.5:</b> Esquema de un agitador mecánico de alta velocidad	22
<b>Figura 1.6:</b> Esquema de una calandra	23
<b>Figura 1.7:</b> Influencia del método de dispersión en la estructura del grafeno	24
<b>Figura 1.8:</b> Evolución de la estructura del nanocompuesto epoxi/CNT al variar la distancia entre los rodillos (a) 50 $\mu\text{m}$ , (b) 20 $\mu\text{m}$ , (c) 10 $\mu\text{m}$ y (d) 5 $\mu\text{m}$	25
<b>Figura 1.9:</b> SEM de fibras de carbono después de (a) oxidación superficial, (b) pre-deposición de partículas de catalizador de hierro, y (c) crecimiento CVD de CNTs	26
<b>Figura 1.10:</b> Imágenes SEM de las superficies de fractura del compuesto de fibra de carbono (a) y (b) sin grafeno y (c) y (d) con grafeno	27
<b>Figura 1.11:</b> Deposición electroforética de CNTs en una fibra de carbono	28
<b>Figura 1.12:</b> Imágenes SEM de fibras de carbono con a) SWCNTs y b y c) MWCNTs depositadas por electroforesis. Las fibras en a y b, se trataron con ácido nítrico, mientras que en c) no recibieron ningún tratamiento previo	28
<b>Figura 1.13:</b> Esquema de la deposición electroforética de GO en las superficies de las fibras de carbono	29
<b>Figura 1.14:</b> Imágenes de SEM de nanotubos injertados con diferentes disolventes, (a) DMF, (b) tolueno, (c) acetona y (d) unión de fibras con nanotubos injertados con acetona. Y formación de enlaces éster entre la fibra y los nanotubos de carbono	30
<b>Figura 1.15:</b> Esquema de la deposición de la nanocarga por aerografía o pulverización	31
<b>Figura 1.16:</b> a) módulo y b) resistencia máxima a tracción, flexión y compresión de un material compuesto de fibra de carbono continua reforzado con un 5 y 10 % en peso de nanofibras de carbono con dos longitudes, AR10: 10 $\mu\text{m}$ y AR50: 50 $\mu\text{m}$	32
<b>Figura 1.17:</b> Propiedades a tracción de laminados UD de fibra de carbono reforzados con CNTs, a 0° (izquierda), $\pm 45^\circ$ (centro) y 90° (derecha) en dirección a la fibra	33
<b>Figura 1.18:</b> Propiedades a tracción de MCJ de MWCNT/epoxi/fibra de vidrio	33
<b>Figura 1.19:</b> Efecto de CNTs funcionalizados con grupos amino sobre las propiedades a tracción de materiales compuestos de fibra de carbono	34
<b>Figura 1.20:</b> Efecto del recubrimiento de las fibras de carbono con GnP sobre las	

propiedades a flexión del material compuesto	35
<b>Figura 1.21:</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura después del ensayo a flexión a 90°: a) FCs sin recubrir, b) FCs recubiertas con epoxi y c) FCs recubiertas con GnP	35
<b>Figura 1.22:</b> Modos de propagación de las grietas y puentes de MWCNTs localizados en cada tipo de grieta	37
<b>Figura 1.23:</b> Distribución de las curvas ILSS de los materiales compuestos	38
<b>Figura 1.24:</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura de los MC	39
<b>Figura 1.25:</b> ILSS de materiales compuestos de FV con MWCNTs	40
<b>Figura 1.26:</b> Micrografía óptica de las superficies de fractura de la muestra control (izquierda); muestra no funcionalizada (centro) y muestra funcionalizada (derecha)	40
<b>Figura 1.27:</b> Efecto de la orientación (izquierda) y del contenido (derecha) de MWCNTs en la ILSS	41
<b>Figura 1.28:</b> ILSS de las distintas muestras reforzadas con grafeno	42
<b>Figura 1.29:</b> Comparación entre la resistencia a cortadura interlaminar de los laminados de FC con GNPs en tres condiciones ambientales diferentes	42
<b>Figura 1.30:</b> a) curvas de esfuerzo-deformación y b) ILSS de los compuestos CNTs/FC/epoxi a diferentes concentraciones de SWCNTs injertados con PI-BDA	43
<b>Figura 1.31:</b> Imágenes SEM de los compuestos después de los ensayos ILSS	44
<b>Figura 1.32:</b> Ensayos de fractura interlaminar en modo I (izquierda) y modo II (derecha)	44
<b>Figura 1.33:</b> Esquema de los CSCNT (izquierda) e imágenes TEM de la morfología apilada de los CSCNT (derecha)	45
<b>Figura 1.34:</b> Efecto de los CSCNT en la tenacidad a fractura de los laminados	45
<b>Figura 1.35:</b> Imágenes SEM de las superficies de fractura después de los ensayos ENF, de lo laminados sin CSCNT (izquierda) y con un 5 % en peso de CSCNT (derecha)	46
<b>Figura 1.36:</b> Tenacidad a fractura interlaminar en Modo II	47
<b>Figura 1.37:</b> Resistencia a la fractura en modo I de composiciones de ozono-PEI MWCNTs/FC/epoxi tratadas a distintos tiempos de deposición	47
<b>Figura 1.38:</b> Imágenes SEM de los compuestos epoxi/FC con sin tratar a) y tratados con MWCNTs por EPD a 30s b), 10 min c) y 40 min d)	48
<b>Figura 1.39:</b> Curvas R para los laminados no reforzados y reforzados con CNTs: Modo I (izquierda) y Modo II (derecha)	49
<b>Figura 1.40:</b> Típicas curvas del $G_{IC}$ frente al crecimiento de la grieta (a) y efecto del contenido de grafeno sobre el $G_{IC}$ en el plateau (b)	49
<b>Figura 1.41:</b> Morfología de la superficie de fractura en Modo I del laminado sin	



grafeno a y b) y con 1 % en peso de capa de grafeno intercalada c y d)	50
<b>Figura 1.42:</b> Tenacidad inicial a fractura, $G_{IC}$ , de laminados CNTs/GNPs/CFRP (izquierda) y propagación de la grieta en la interfase de los laminados (derecha), a) laminado sin nanopartículas y b) con híbridos CNTs/GNPs	51
<b>Figura 1.43:</b> Los círculos son datos obtenidos de este estudio. La región rectangular gris cubre la mayoría de los datos S-N para CFRP unidireccionales	52
<b>Figura 1.44:</b> Relación entre el crecimiento de la grieta $\Delta a$ y los ciclos de carga	52
<b>Figura 1.45:</b> SEM de la sección transversal en la dirección de propagación de la grieta del laminado CFRP/MWNT-7 de $20 \text{ g m}^{-2}$	53
<b>Figura 1.46:</b> Propagación de la grieta de fatiga a través del plano longitudinal de la muestra: a) iniciación de la grieta; b) propagación de la grieta con ramificaciones y c) propagación de la grieta con preferencia por la rotura de la interfase fibra/resina	53
<b>Figura 1.47:</b> Efecto de los MWCNTs y grafeno en la <i>vida a fatiga de los CFRP</i>	54
<b>Figura 1.48:</b> Curvas S-N de los laminados CFRP con y sin 0.25 % en peso de GNPs	55
<b>Figura 1.49:</b> Micrografías de SEM de las superficies de fractura de los laminados sin reforzar (izquierda) y reforzados con grafeno (derecha)	56
<b>Figura 1.50:</b> Fatiga a flexión (izquierda) y a tracción uniaxial (derecha)	56
<b>Figura 1.51:</b> Variación de la resistencia eléctrica en función de los ciclos de flexión (izquierda) y esquema de los mecanismos que tienen lugar (derecha)	57
<b>Figura 1.52:</b> Efecto de los MWCNTs en la conductividad eléctrica en las diferentes direcciones del laminado de fibra de carbono (izquierda) y de vidrio (derecha)	58
<b>Figura 1.53:</b> Efecto del tamaño de los MWCNTs sobre la conductividad eléctrica del compuesto laminado de fibra de carbono	58
<b>Figura 1.54:</b> Efecto de GNPs sobre la conductividad a través del espesor de FRCP	59
<b>Figura 1.55:</b> Efecto del método de incorporación del grafeno en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos de fibra de vidrio	60
<b>Figura 1.56:</b> Efecto sinérgico de sistemas híbridos grafeno/nanopartículas de plata en la resistividad eléctrica a través del espesor de laminados de fibra de carbono	61
<b>Figura 1.57:</b> Efecto del GO recubierto de polímero conductor sobre la conductividad eléctrica de CFRP	61
<b>Figura 1.58:</b> Conductividad térmica en función del porcentaje de CNT cristalinos	62
<b>Figura 1.59:</b> Conductividad térmica de compuestos de fibra de carbono (izquierda) y fibra de vidrio (derecha) a diferentes concentraciones de grafeno y GO	63
<b>Figura 1.60:</b> Conductividad térmica de laminados de CFRP con y sin nanoreforzos	63
<b>Figura 1.61:</b> Conductividad térmica en función del tamaño de partícula	64

<b>Figura 2.1:</b> Representación estructural del grafeno	67
<b>Figura 2.2:</b> Montaje para la síntesis del GO por el método de Brodie	71
<b>Figura 2.3:</b> Ruta de la síntesis del óxido de grafito según el método de Hummers	72
<b>Figura 2.4:</b> Horno tubular usado en la reducción térmica del GO	73
<b>Figura 2.5:</b> Espectros XRD del grafito natural y GOs	77
<b>Figura 2.6:</b> Suspensiones coloidales en agua del GO-H y GO-B sin sonicar y a diferentes tiempos de sonicación entre 1 y 40 horas	78
<b>Figura 2.7:</b> Perfiles TPD de ambos GOs	79
<b>Figura 2.8:</b> UV-vis de GO-H y GO-B a diferentes tiempos de sonicación (1, 5 y 15 h)	80
<b>Figura 2.9:</b> Análisis termogravimétrico de ambos GOs	81
<b>Figura 2.10:</b> Imágenes de TEM del GO-H (izquierda) y GO-B (derecha) sonicadas durante 5 horas	81
<b>Figura 2.11:</b> Imágenes SEM del GO-H y GO-B sonicadas durante 5 horas	82
<b>Figura 2.12:</b> Imágenes AFM de GO-H sonicadas durante 2 horas (arriba) y GO-B (abajo) sonicadas durante 5 horas	83
<b>Figura 2.13:</b> Espectros Raman del grafito natural y de los TRGOs estudiados	85
<b>Figura 2.14:</b> Imágenes TEM de los TRGOs obtenidos a 700, 1000 y 2000 °C	87
<b>Figura 2.15:</b> Imágenes SEM de los TRGOs obtenidos a 700, 1000 y 2000 °C	88
<b>Figura 3.1:</b> Reacción de apertura de las resinas epoxídicas de poliéter	93
<b>Figura 3.2:</b> Formación del Diglicidil éter de bisfenol A	93
<b>Figura 3.3:</b> Reacción de curado de resinas epoxi con aminas primarias	94
<b>Figura 3.4:</b> Imágenes del agitador ultraturrax y del baño de ultrasonidos	97
<b>Figura 3.5:</b> Calandra modelo Exakt 80E	98
<b>Figura 3.6:</b> Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por ultraturrax y baño de ultrasonidos a 10x aumentos (experimentos 1-9)	100
<b>Figura 3.7:</b> Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por ultraturrax y baño de ultrasonidos a 40x aumentos (experimentos 1-9)	101
<b>Figura 3.8:</b> Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por calandra a 10x aumentos (ensayos 1-6)	102
<b>Figura 3.9:</b> Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por calandra a 40x aumentos (ensayos 1-6)	103
<b>Figura 3.10:</b> Microscopia óptica a 10x aumentos (ensayos 7-10)	105

<b>Figura 3.11:</b> Microscopia óptica a 40x aumentos (ensayos 7-10)	105
<b>Figura 3.12:</b> Microscopía óptica a 40x aumentos de las dispersiones resina epoxi/TRGO al 2% en peso: a) TRGH-700, b) TRGH-1000, c) TRGH-2000, d) TRGB-700, e) TRGB-1000 y f) TRGB-2000	107
<b>Figura 3.13:</b> Imágenes SEM de la superficie de fractura de muestras epoxi/TRGOs	108
<b>Figura 3.14:</b> Curvas isotermas en el DSC (izquierda) y cinética de curado de los materiales estudiados (derecha)	109
<b>Figura 3.15:</b> Variación del módulo de Young en función del TRGO	111
<b>Figura 3.16:</b> Red de percolación eléctrica de los nanocompuestos con TRGB-1000	112
<b>Figura 3.17:</b> Conductividad eléctrica de los nanocomposites resina/TRGOs: a) efecto de la temperatura de exfoliación del GO y b) efecto del método de oxidación	113
<b>Figura 4.1:</b> Ordenación de los átomos de carbono en capas planas de grafito	121
<b>Figura 4.2:</b> Esquema de un SWCNT (izquierda) y un MWCNT (derecha)	123
<b>Figura 4.3:</b> Métodos de crecimiento de nanotubos de carbono: a) descarga por arco eléctrico, b) ablación láser y c) deposición química en fase de vapor	124
<b>Figura 4.4:</b> Imagen TEM de los MWCNTs de la serie NC7000 <sup>TM</sup>	125
<b>Figura 4.5:</b> a) Mezclado por calandra y b) Aerografía de la superficie de las fibras	126
<b>Figura 4.6:</b> Láminas de fibra de carbono aerografiadas con una suspensión en etanol de a) nanotubos de carbono y b) grafeno	126
<b>Figura 4.7:</b> Imágenes de SEM de las fibras de carbono sin tratar (a), aerografiadas con etanol (b), modificadas superficialmente por aerografía de dispersiones al 1 % de nanotubos de carbono (c) y grafeno (d) a distintos aumentos	127
<b>Figura 4.8:</b> Esquema del proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARI)	128
<b>Figura 4.9:</b> Etapas del proceso de infusión, a) preparación del molde; b) colocación de las fibras; c) aplicación del tejido Peel-Ply y d) colocación de la malla de infusión	131
<b>Figura 4.10:</b> Etapas de la preparación de la bolsa de vacío: a) delimitación de la zona de infusión e instalación de la línea de vacío, b) colocación de los perfiles de infusión y c) colocación de la bolsa de vacío, y d) aplicación de la presión en la bolsa de vacío	133
<b>Figura 4.11:</b> Manta calefactora y equipo Hot Bonder	134
<b>Figura 4.12:</b> Frente de flujo de la resina durante el proceso de infusión	135
<b>Figura 4.13:</b> Máquina cortadora Remet TR 60	137
<b>Figura 4.14:</b> Probetas para los ensayos a tracción: a) 0° y b) 90°	138
<b>Figura 4.15:</b> Ensayo a tracción con extensiómetro	139
<b>Figura 4.16:</b> Ensayos de cortadura plana con galgas extensiométricas	140

<b>Figura 4.17:</b> Probeta para ensayos de cortadura con las galgas extensiométricas	141
<b>Figura 4.18:</b> Ensayo de flexión a 3 puntos	142
<b>Figura 4.19:</b> Probetas utilizadas en los ensayos de flexión a 3 puntos	143
<b>Figura 4.20:</b> Tenacidad a fractura interlaminar en modo I	144
<b>Figura 4.21:</b> Inserto de PTFE entre las fibras de carbono	145
<b>Figura 4.22:</b> Imagen de fibras fuertemente unidas entre sí gracias a la interacción con la resina epoxi	148
<b>Figura 4.23:</b> Curvas representativas de los ensayos a cortadura interlaminar	151
<b>Figura 4.24:</b> Imágenes SEM de modo de fallo por cortadura interlaminar (izquierda) y microgrietas en la resina (derecha)	152
<b>Figura 4.25:</b> Típicas river markings de los ensayos a tenacidad en modo I: material compuesto sin reforzar (izquierda) y con 0.1 % de grafeno (derecha)	155
<b>Figura 4.26:</b> Fractografía de los materiales con 0.1 % (superior) y 1 % (inferior) de grafeno	155

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1:</b> Efecto de los SWCNTs sobre la conductividad eléctrica de CFRP	59
<b>Tabla 2.1:</b> Características del grafito natural comercial	70
<b>Tabla 2.2:</b> Principales características de los GOs y TRGOs	86
<b>Tabla 3.1:</b> Protocolos de trabajo con el agitador ultraturrax	98
<b>Tabla 3.2:</b> Protocolos de trabajo con la calandra (ensayos 1-6)	99
<b>Tabla 3.3:</b> Conductividad eléctrica de las muestras preparadas por agitación y ultrasonidos	102
<b>Tabla 3.4:</b> Conductividad eléctrica de las muestras preparadas por calandra	103
<b>Tabla 3.5:</b> Protocolos de trabajo con la calandra (ensayos 7-10)	104
<b>Tabla 3.6:</b> Conductividad eléctrica para las muestras preparadas por calandra	105
<b>Tabla 3.7:</b> Propiedades mecánicas de los distintos nanocomposites resina/TRGO	110
<b>Tabla 4.1:</b> Características de la resina y de los endurecedores según ficha técnica	118
<b>Tabla 4.2:</b> Características de los aditivos	120
<b>Tabla 4.3:</b> Composición del sistema de resina en base epoxi	120
<b>Tabla 4.4:</b> Características de la cinta UD de fibra de carbono	122
<b>Tabla 4.5:</b> Características estructurales de los MWCNTs Nanocyl NC7000™	124
<b>Tabla 4.6:</b> Materiales compuestos jerárquicos preparados por VARI	135
<b>Tabla 4.7:</b> Dimensiones de las probetas para los ensayos a tracción	138
<b>Tabla 4.8:</b> Dimensiones de las probetas para los ensayos de cortadura plana	141
<b>Tabla 4.9:</b> Propiedades a tracción de los materiales estudiados	148
<b>Tabla 4.10:</b> Propiedades a cortadura de los materiales estudiados	150
<b>Tabla 4.11:</b> Resistencia interlaminar, ILSS de los materiales analizados	152
<b>Tabla 4.12:</b> Resultados de la tenacidad a fractura, $G_{IC}$	154



# **PREFACE**





## CONCEPT AND OBJECTIVES

Conventional continuous fibre reinforced polymer composites (FRP) have extensively been used as structural elements in a myriad of sectors, such as civil, transport, energy and marine, among others, due to their superior mechanical properties and low weight. However, the relatively weak compression and interlaminar properties of these composites limits their application field. Interest is, therefore, growing in the development of hierarchical or multiscale composites, in which a nanoscale filler reinforcement is utilized in conventional FRP.

The majority of the work has focused on carbon nanotubes (CNTs) due to their extraordinary intrinsic properties. In addition to their outstanding mechanical properties, CNTs possess excellent electrical and thermal properties, making them attractive materials as reinforcements for polymer matrices. The main motivation for adding CNTs to conventional FRPs is to alleviate the existing limitations associated with the matrix dominated properties. CNTs provide both intralaminar and interlaminar reinforcement, thus improving delamination resistance and trough thickness properties, without compromising in-plane performance. CNTs should be superior to other methods, such as Z-pinning, stitching, braiding, which tend to reduce the in-plane laminate performance by damaging the primary fibers.

Grafting CNTs onto fibre surfaces is an effective method to improve fibre surface area, creating mechanical interlocking and local stiffening at the fibre/matrix interface, leading to improve both stress transfer and interfacial properties. Compared with conventional SiC whiskers, which have been grown as single crystals on fibres, CNTs possess smaller diameters, lower density, better alignment and mechanical properties, higher surface area and a lower coefficient of thermal expansion.

In recent years, the use of graphene as reinforcement of conventional FRP has been studied. Like CNTs, graphene exhibits excellent intrinsic properties, and it has shown its potential for the preparation of polymer nanocomposites. Compared to CNTs, graphene has advantages such as lower cost, higher surface area and a greater ease of processing. Graphene is more easily dispersed in the resin and causes a lower viscosity

increase, which facilitates the impregnation of the fibers by several techniques, such as hand lay-up, infusion or RTM.

Therefore, the aim of this Thesis is the fabrication and characterization of hierarchical composites by inclusion of graphene to conventional continuous carbon fibre reinforced epoxy composites by vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). The specific goals of the study are defined in the following points:

- Synthesize graphene with different structure and morphology from natural graphite by the Brodie and Hummers methods, and the thermal reduction of the graphite oxide at 700, 1000 y 2000 °C. Graphene so obtained are named as thermally reduced graphite oxide (TRGOs).
- To evaluate the effect of these TRGOs on the processability, morphology, mechanical properties and electrical conductivity of graphene/epoxy resin nanocomposites. Select the most appropriate TRGO for the preparation of hierarchical composites.
- To study the optimum incorporation method of TRGO for the fabrication of hierarchical composites, calander or spray. Analyze the optimal concentration of TRGO in the hierarchical material and compare the properties with those prepared with CNTs.

## **STRUCTURE OF THE THESIS**

This thesis is organized into five chapters in order to present all the work performed during this PhD:

*Chapter 1* presents the state of the art on hierarchical composites. It represents a review of the main aspects involved in the fabrication of hierarchical composites: incorporation of nanoparticles, fabrication of hierarchical composites and a wide set of properties are summarized analyzing the effect of nanoparticles.

*Chapter 2* details a full description of the experimental procedure to obtain several TRGOs, synthesized by the Brodie and Hummers methods, and the thermal reduction

of the graphite oxide at 700, 1000 y 2000 °C. TRGOs have been characterized by several techniques, such as temperature programmed desorption, thermogravimetric analysis, elemental analysis, specific surface BET, UV spectroscopy, XPS, Raman, X-ray and microscopic techniques, AFM, SEM and TEM.

*Chapter 3* deals with the preparation and characterization of epoxy nanocomposites. The optimal processing conditions to incorporate graphene is evaluated, and the effect of TRGOs on the processability, morphology, curing kinetics, mechanical properties and electrical conductivity of nanocomposites.

*Chapter 4* describes the fabrication of hierarchical composites by vacuum-assisted resin transfer molding. The effect of the incorporating method of the nanoparticles on the mechanical properties of material is studied, and a comparison of the mechanical properties in TRGO and CNT filled CFRP is presented.

*Chapter 5* draws the general conclusions and suggestions for continuation of this research.

## **RESULTS AND CONCLUSIONS**

The structure and morphology of TRGO change as a function of the oxidation method and thermal reduction. The Hummers method introduces a higher amount of oxygen groups but are easily removed with the temperature, resulting in a better restoration of the  $sp^2$  structure. While, Brodie method generates lower size sheets and a larger BET surface area. As the exfoliation temperature is increased, the  $I_D/I_G$  ratio increases and the oxygen groups and the surface area of TRGO decrease.

These structural differences affect the properties of TRGO/epoxy nanocomposites. Hence, by controlling the structure and morphology of graphene, it is possible to obtain composite materials with “tailored” properties. The material with better mechanical performance is obtained using TRGOs reduced at low temperatures and oxidized by the Hummers method. While, to achieve a material with a high electrical

conductivity, it is necessary to exfoliate the graphite oxide at high temperatures, 2000 °C, and use Brodie's oxidizing protocol.

It has been demonstrated that the calander and spray are simple and easy scalable methods to incorporate carbon nanoparticles into conventional CFRP. The limitation of the calander is given by the increase in the resin viscosity, which hinders the resin infusion process. In the case of CNTs, it happens at concentrations around 0.5 wt. %. The spray enables the incorporation of higher amounts of nanoparticles.

No significant differences in the mechanical properties of hierarchical composites between both nanoparticles have been observed. In general, the fibre-dominated properties are not significantly affected by the introduction of carbon nanoparticles but the matrix dominated properties, particularly the interlaminar shear stress and fracture toughness are improved by about 20 %.

The following general conclusions can be extracted from this work:

- *"Tailor made"* graphene sheets of different size and surface area, with an accurate structure and functionality, can be obtained by controlling the oxidation process of the graphite and the thermal reduction of the oxide.
- Three-roll calander is the best method to homogeneously disperse TRGO in the epoxy resin, where contra-rotating rollers exert large shear forces in the knead-vortex generated between them.
- By controlling the structure and morphology of graphene it is possible to obtain composite materials with *"tailored"* properties.
- The calander and spray are simple and easy scalable methods to incorporate carbon nanoparticles into conventional CFRPs.
- The incorporation of small TRGO contents, inferior to 0.5 wt. % in relation to the resin percentage, improved the matrix dominated properties by about 20 %.

# RESUMEN



## ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra continua (FRP) se utilizan extensamente como elementos estructurales en una gran variedad de sectores, como el civil, transporte, energía, o marina, entre otros, gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y bajo peso. Sin embargo, la relativa debilidad a la compresión y propiedades interlaminares de estos compuestos limita su campo de aplicación. Por ello, ha surgido un creciente interés en el desarrollo de materiales compuestos jerárquicos o multiescales, en los que un refuerzo con dimensiones nanométricas se introduce en los FRP convencionales.

Hasta el momento, la mayoría de los trabajos se han centrado en el uso de los nanotubos de carbono (CNTs) debido a sus extraordinarias propiedades intrínsecas. Además de sus excelentes propiedades mecánicas, los CNTs poseen excelentes propiedades eléctricas y térmicas, lo que les convierte en un material atractivo como refuerzo de matrices poliméricas. Durante la última década, se ha demostrado el fuerte efecto reforzante de los CNTs sobre diferentes matrices poliméricas.

La principal motivación de añadir nanotubos de carbono a los FRP es para mejorar las limitaciones de estos materiales asociados con las propiedades dominadas por la matriz polimérica. Se ha observado que los CNTs proporcionan refuerzo intralaminar e interlaminar, mejorando así, la resistencia a la deslaminación y las propiedades en dirección al espesor, sin por ello, comprometer las propiedades en la dirección al plano. Parece que la incorporación de los CNTs es el método más efectivo para mejorar las propiedades de los materiales compuestos convencionales de fibra en comparación con otros métodos ya empleados, como el trenzado, cosido o el Z-pinning, que tienden a disminuir las prestaciones del laminado en el plano, ya que dañan las fibras primarias.

La deposición de CNT sobre la superficie de las fibras es un método eficaz para mejorar el área superficial de la fibra, crear adhesiones mecánicas y fortalecer la interfase fibra/matriz, lo que conlleva a mejorar la transferencia de esfuerzos y las propiedades interfaciales. En comparación con otras nanopartículas, como los whiskers de carburo

de silicio, que se han hecho crecer como cristales individuales sobre la superficie de la fibra, los CNTs tienen diámetros más pequeños, menor densidad, mejor alineación, mejores propiedades mecánicas, mayor área superficial y menor coeficiente de expansión térmica.

En los últimos años, se ha empezado a estudiar el uso del grafeno como refuerzo de FRP convencionales. Al igual que los CNTs, el grafeno exhibe excelentes propiedades intrínsecas, y ha sido demostrado su uso potencial para la preparación de nanocompuestos poliméricos. Con respecto a los CNTs, el grafeno presenta ventajas como un menor coste, mayor área superficial y mayor facilidad de procesado. El grafeno se dispersa más fácilmente en la resina y provoca un menor aumento de la viscosidad, lo cual facilita la impregnación de las fibras por técnicas como el hand lay-up, infusión o el RTM.

En este contexto, el objetivo de esta Tesis Doctoral es la fabricación y caracterización de materiales compuestos jerárquicos de resina epoxi y fibra de carbono continua reforzado con grafeno como fase nanométrica, mediante el proceso de infusión de resina asistida por vacío. Para cumplir con este objetivo general, se definieron los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar grafenos con distinta estructura y morfología variando el método de oxidación del grafito natural, método de Brodie y Hummers, y la temperatura de exfoliación del óxido de grafito, 700, 1000 y 2000 °C. Los grafenos así obtenidos se denominan como óxidos de grafito térmicamente reducidos (TRGOs).
- Evaluar el efecto de los diferentes TRGOs sobre la procesabilidad, morfología, propiedades mecánicas y conductividad eléctrica de los nanocompuestos grafeno/resina epoxi. Seleccionar el TRGO más adecuado para la preparación de los materiales compuestos jerárquicos.
- Evaluar el método óptimo de incorporación del TRGO para la fabricación de los materiales compuestos jerárquicos, mezclado por calandra o aerografía. Analizar la concentración óptima de TRGO en el material jerárquico y comparar las propiedades con los materiales preparados con CNTs.



## ESTRUCTURA DE LA TESIS

La Tesis Doctoral está organizada en cinco capítulos donde se presentan y discuten los resultados obtenidos:

En el *Capítulo 1* se ha llevado a cabo un estudio en profundidad del estado en el que se encuentra actualmente la investigación con materiales compuestos jerárquicos. Este capítulo representa una revisión bibliográfica de los aspectos claves necesarios en la producción de los materiales compuestos jerárquicos: métodos de incorporación de las nanopartículas, métodos de fabricación del material multiescalar, y efecto de las nanopartículas sobre las propiedades mecánicas y transporte del material.

En el *Capítulo 2* se estudia la síntesis y caracterización morfológica y estructural de diferentes TRGOs, obtenidos por dos métodos de oxidación, método de Brodie y Hummers y, posterior reducción térmica del óxido de grafito a distintas temperaturas, 700, 1000 y 2000 °C. Los TRGOs así obtenidos se han caracterizado por numerosas técnicas tales como desorción a temperatura programada, análisis termogravimétrico, análisis elemental, superficie específica BET, espectroscopia UV, XPS, Raman, rayos X y técnicas microscópicas como AFM, SEM o TEM.

En el *Capítulo 3* se detalla la preparación y caracterización de nanocompuestos de resina epoxi/TRGO. Se evalúa el método óptimo de incorporación del TRGO en la resina epoxi, y el efecto de los diferentes TRGOs sobre la procesabilidad, morfología, cinética de curado, propiedades mecánicas y conductividad eléctrica de los nanocompuestos poliméricos.

En el *Capítulo 4* se describe la fabricación de los materiales compuestos jerárquicos mediante un proceso de infusión de resina asistida por vacío. Se estudia el efecto del método de incorporación de las nanopartículas en las propiedades mecánicas del material jerárquico. Se comparan las propiedades de los materiales preparados con CNTs y TRGOs como fase nanométrica.

En el *Capítulo 5* se resumen las conclusiones generales obtenidas y se indican algunas pautas para la continuación de la línea de investigación.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La estructura y morfología del TRGO varía en función del método de oxidación utilizado y de la temperatura de exfoliación. Los óxidos de grafito (GOs) obtenidos por el método de Hummers presentan un mayor contenido de grupos oxigenados pero que se eliminan más fácilmente con la temperatura, lo que facilita la restauración  $\text{Csp}^2$  de la red de carbono. Por su parte, los TRGOs obtenidos por el método de Brodie están formados por láminas de menor tamaño y de mayor área superficial. Independientemente del método de oxidación, a medida que aumenta la temperatura de exfoliación aumenta la relación  $I_D/I_G$ , disminuye la cantidad de grupos oxigenados y disminuye el área superficial del TRGO.

Estas diferencias estructurales afectan notablemente las propiedades del nanocompuesto epoxi/TRGO. Controlando la síntesis del TRGO y las condiciones del método de dispersión es posible obtener nanomateriales con propiedades "*a medida*". Así, para fabricar materiales con buenas propiedades mecánicas es conveniente utilizar TRGOs oxidados por el método de Hummers y reducidos a 700 °C, mientras que para obtener materiales con buenas propiedades transporte es preferible TRGOs oxidados por el método de Brodie y reducidos a 2000 °C.

Se ha demostrado que el mezclado por calandra y la aerografía son dos métodos sencillos y fácilmente escalables para incorporar nanopartículas de carbono a materiales compuestos convencionales. La limitación de la calandra viene dada por el aumento de la viscosidad de la resina al adicionar las nanopartículas, lo que dificulta el posterior proceso de infusión. En el caso de los CNTs, ocurre a concentraciones alrededor del 0.5 % en peso. La aerografía permite incorporar concentraciones superiores de nanopartículas.

No se han observado diferencias significativas entre ambas nanopartículas en las propiedades del material jerárquico. En general, las nanopartículas apenas tienen efecto sobre las propiedades dominadas por la fibra pero sí se observa una mejora de las propiedades a través del espesor del laminado, resistencia a cortadura interlaminar y la tenacidad a fractura interlaminar en modo I estático, en alrededor de un 20 %.

Las conclusiones generales que se pueden extraer de la Tesis son:

- Es posible sintetizar TRGOs *"a medida"* de distintos tamaños y área superficial, con una estructura y funcionalidad precisa, controlando el proceso de oxidación del grafito natural y la reducción térmica del óxido de grafito.
- El mejor método para dispersar el TRGO en una resina epoxi es mediante mezclado por calandra, utilizándose varios ciclos donde se va aumentando la velocidad y disminuyendo la distancia entre los rodillos progresivamente, para aumentar la cizalla del proceso.
- Es posible obtener nanocompuestos con propiedades *"a la carta"* mediante el control de la estructura y morfología del TRGO.
- El mezclado por calandra y la aerografía son dos métodos sencillos y fácilmente escalables para incorporar las nanopartículas de carbono a materiales compuestos convencionales.
- La incorporación de pequeñas cantidades de TRGO, por debajo del 0.5 % en peso en relación al contenido de resina en el material compuesto, mejoró las propiedades mecánicas a través del espesor en alrededor de un 20 %.



# **CAPÍTULO 1.**

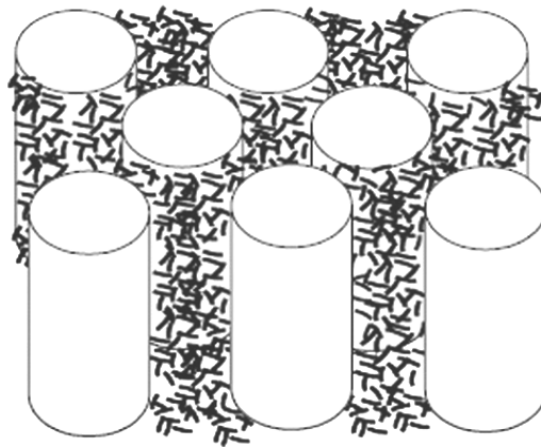
## **MATERIALES COMPUESTOS**

### **JERÁRQUICOS: ESTADO DEL ARTE**



## 1.1 INTRODUCCIÓN

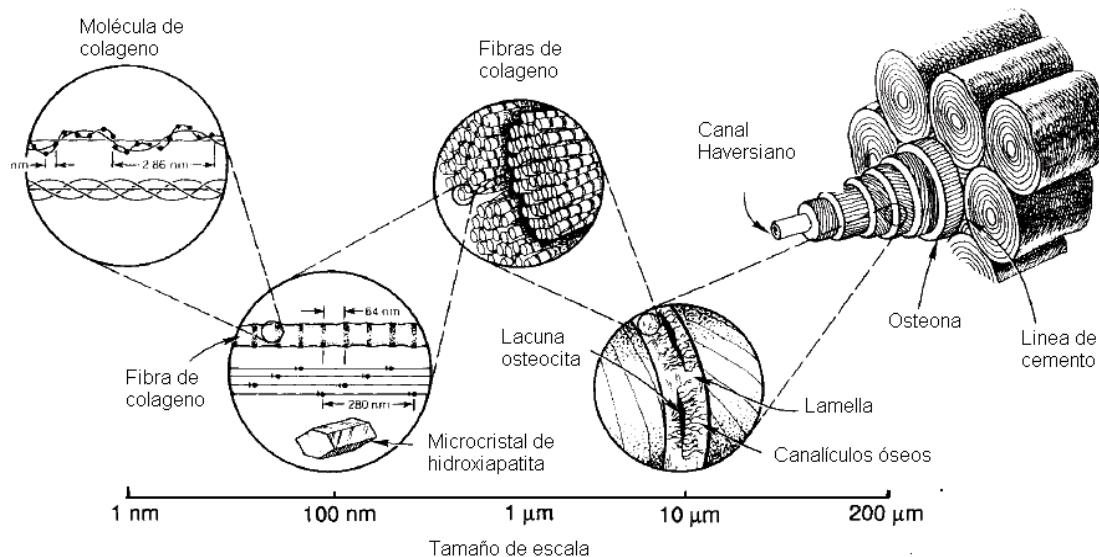
Un material compuesto jerárquico o multiescalar (MCJ) es un compuesto convencional (formado por dos componentes) al que se le ha incorporado un tercer componente de escala nanométrica. Es decir, un MCJ se puede entender como la unión de un material compuesto y un nanocompuesto polimérico, en el que se combinan tres o más escalas de longitud (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Esquema representativo de un material compuesto jerárquico basado en una matriz nanoreforzada y fibras continuas

El poder procesar estructuras multiescales jerárquicas permite, de manera efectiva, diseñar materiales multifuncionales avanzados con propiedades notables, y todo gracias a que la naturaleza nos ha servido como modelo, ya que en ella podemos encontrar diferentes estructuras que han inspirado la investigación y el desarrollo de compuestos jerárquicos sintéticos de alto rendimiento, controlando sus propiedades a través de una gama de escalas de longitud. Las características estructurales que pueden presentar jerarquía en un material compuesto natural incluyen, por ejemplo, elementos mecánicos de refuerzo (partículas, fibras, plaquetas), la porosidad (poros, canales, redes porosas), y topografía de la superficie (rugosidad, arrugas, rejillas) [1]. Mediante la organización de estas características de forma jerárquica, los organismos vivos son capaces de producir materiales biológicos con propiedades y funcionalidades que no serían alcanzables de otra manera utilizando el mismo conjunto de bloques de

construcción ejecutados en una sola escala de longitud particular. Los ejemplos en la naturaleza son abundantes: huesos fuertes y ligeros (Figura 1.2), conchas rígidas y tenaces, interfases tendón-hueso resistentes a la fatiga, esponjas marinas que pueden llevar a cabo una filtración más rápida del agua, hojas de plantas autolimpiables, almohadillas pegajosas de insectos y mariposas de colores, entre muchos otros [2-7]. Estos materiales jerárquicos de origen natural han inspirado la investigación y la generación de materiales compuestos jerárquicos sintéticos que mejorarán el rendimiento del material controlando sus propiedades a múltiples escalas.



**Figura 1.2:** Niveles de estructuración del hueso [1]

Así, en los últimos años, ha surgido un enorme interés en el desarrollo de materiales compuestos jerárquicos. A diferencia de sus homólogos a escala micrométrica, estos refuerzos a nanoescala son excelentes candidatos para alcanzar una nueva generación de materiales compuestos multifuncionales, debido a su baja densidad, alta relación de aspecto y propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas intrínsecamente superiores, incluso cuando se incorporan a una concentración relativamente baja. Hasta el momento, las nanopartículas más utilizadas para la preparación de materiales compuestos jerárquicos son los nanotubos de carbono (CNTs) debido a sus excelentes propiedades intrínsecas, mecánicas, térmicas y eléctricas, que permiten el desarrollo

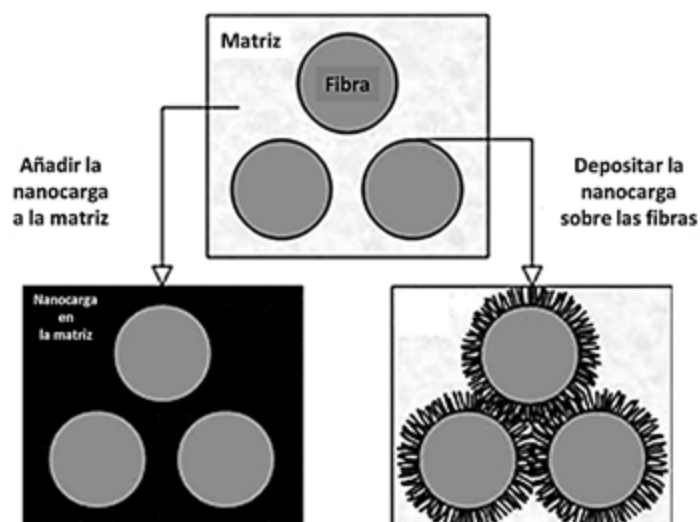


de nanocompuestos poliméricos avanzados. El principal objetivo de añadir CNTs a materiales compuestos convencionales reforzados con fibras es intentar mejorar las limitaciones asociadas con las propiedades dominadas principalmente por la matriz polimérica. Es de esperar que los CNTs actúen como refuerzos intralaminares e interlaminares mejorando de este modo, la resistencia a la deslaminación y propiedades a través del espesor sin comprometer su comportamiento en dirección longitudinal [8]. Las nanopartículas podrían ser una alternativa viable a otros métodos para mejorar las propiedades del material compuesto en dirección transversal, como tejidos 3D, trenzados o hilados, que tienden a reducir las propiedades en la dirección del plano, perturbando y dañando las fibras primarias [9]. La mayoría de los trabajos se han centrado en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) ya que presentan ventajas sobre los de pared única (SWCNTs) como son su menor coste, mayor disponibilidad y su relativa fácil dispersión o crecimiento. Hasta el momento, pocos son los trabajos en los que se analice el efecto de la incorporación de grafeno.

El propósito de este capítulo es revisar los avances más significativos llevados a cabo en el procesado y evaluación de propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos jerárquicos, centrándonos mayoritariamente con nanopartículas de carbono.

## **1.2 PROCESADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS JERARQUICOS**

Hasta el momento, los métodos más utilizados para la fabricación de los MCJ son el moldeo por contacto a mano (hand lay-up), moldeo por transferencia de resina (RTM) y el moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARI). No obstante, a estos procesos de transformación de materiales compuestos convencionales, es necesario añadir una etapa previa correspondiente a la adición del refuerzo a escala nanométrica. En la Figura 1.3, se representan los dos procedimientos más utilizados para la incorporación de las nanopartículas: i) Añadir la nanopartícula en la matriz polimérica (nanocompuesto polimérico) y ii) Añadir la nanopartícula en la superficie de las fibras (fibras modificadas).



**Figura 1.3:** Esquema de la incorporación de las nanopartículas

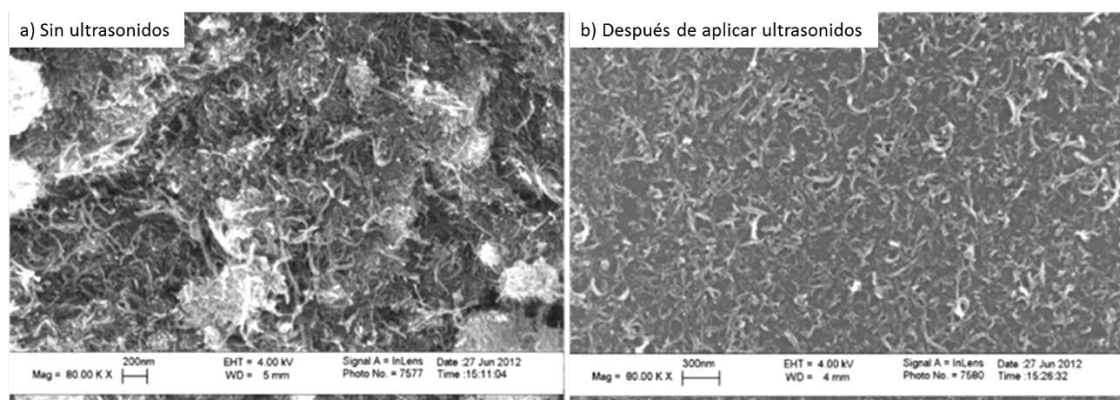
### 1.2.1 INCORPORACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA MATRIZ

El proceso de fabricación de materiales compuestos jerárquicos más sencillo implica la preparación de una premezcla de la nanopartícula con la resina, que se incorporará a las láminas de fibras secas mediante un proceso de infusión o impregnación. Es un método sencillo, y fácilmente escalable a nivel industrial, pero está limitado a concentraciones de nanopartículas relativamente bajas, ya que la viscosidad de la resina aumenta drásticamente al añadir las nanopartículas [10]. Las mezclas forman una red viscosa tixotrópica por encima de la red de percolación reológica; el límite exacto depende de la relación de aspecto de las nanopartículas y del grado de aglomeración, pero típicamente se encuentra alrededor del 1 % en volumen [11]. Además, el tamaño de los aglomerados puede crear micro-huecos en el nanocompuesto y provocar efectos negativos en el proceso de filtración de las fibras, dando lugar a la segregación y obstrucción de las nanopartículas, disminuyendo las propiedades del material [12-13]. Para minimizar estos efectos, y alcanzar una dispersión homogénea de las nanopartículas en la resina, es necesario optimizar los métodos de procesado. El procedimiento más utilizado implica el mezclado directo usando técnicas de ultrasonidos, agitación mecánica o mezclado por cizalla.

### 1.2.1.1 Técnicas de ultrasonidos

Las técnicas de ultrasonidos transforman la energía eléctrica en vibraciones de alta intensidad, que en el líquido pasan a ser ondas de ultrasonidos. Estos ultrasonidos hacen que se formen infinidad de burbujas microscópicas que sufren fenómenos de cavitación, que dan lugar a una fuerza de cizalla elevada, capaz de romper los aglomerados de partículas individuales unidas por fuerzas de Van der Waals. Las técnicas de ultrasonidos, tanto el baño como la punta, se pueden utilizar directamente sobre la mezcla nanopartícula/resina [14], pero normalmente se emplean disolventes con el fin de disminuir la viscosidad del sistema [15], y desenmarañar los aglomerados de las nanopartículas [16]. Hay que tener en cuenta, que tratamientos de alta intensidad y larga duración pueden disminuir la longitud y originar daños localizados en la superficie de las nanopartículas [17], como se aprecia en la Figura 1.4, donde la longitud de los CNTs se redujo en más de un 80 % al aplicar una punta ultrasónica. Por otro lado, cuando se trabaja con disolventes, hay que eliminar cualquier traza de éstos en la mezcla, ya que pueden afectar a las propiedades finales del material.

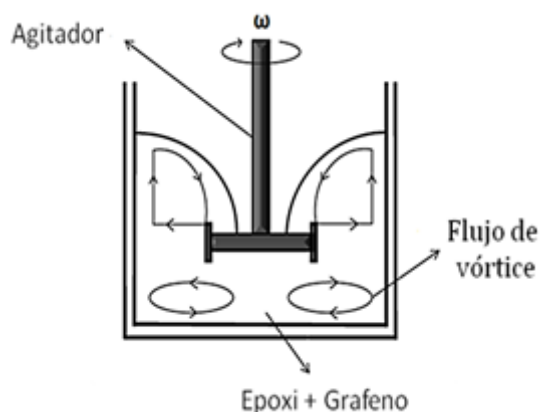
No obstante, el volumen efectivo de dispersión que se obtiene es muy bajo debido a que la energía de vibración disminuye notablemente al aumentar la distancia desde la punta, por lo que es frecuente utilizar la sonicación junto a otras técnicas de agitación, como la agitación mecánica u otros métodos de alta cizalla [18-19].



**Figura 1.4:** Imágenes SEM de MWCNTs carboxilados (a) antes y (b) después de aplicar ultrasonidos [17]

### 1.2.1.2. Agitación mecánica

La dispersión mecánica de nanopartículas en resinas termoestables es también un procedimiento muy utilizado [20-21]. Las técnicas de altas velocidades de rotación como ultraturrax, mezcladores toroidales y agitadores mecánicos usan altas fuerzas de cizalla que permiten romper los aglomerados y dispersar las nanopartículas individuales. La calidad de la dispersión depende de la velocidad de agitación y del tamaño y forma de las hélices. Es necesario que la resina fluya fácilmente por lo que se debe trabajar por encima de su  $T_g$ . En la Figura 1.5, se representa un esquema de un agitador mecánico.



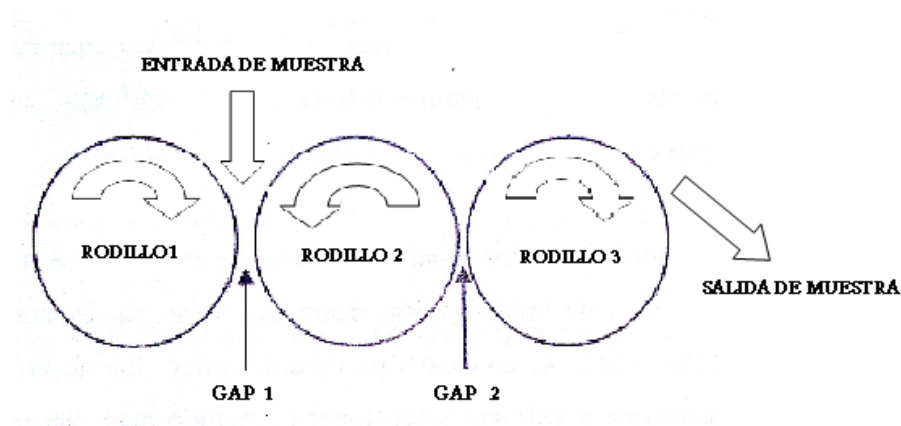
**Figura 1.5:** Esquema de un agitador mecánico de alta velocidad

La agitación mecánica se combina con tratamientos de ultrasonidos para reducir el tiempo de ultrasonificación y asegurar una buena calidad de la dispersión [22-24].

### 1.2.1.3 Mezclado por cizalla

Entre los métodos de mezclado por cizalla, la calandra o mezclador de tres cilindros es el método más eficaz para lograr una dispersión homogénea de los nanorefuerzos en la resina [25]. La configuración de tres rodillos adyacentes girando a diferentes velocidades angulares combinado con las pequeñas distancias entre los rodillos origina una alta cizalla en el material [26] (Figura 1.6). El equipo permite al usuario ajustar la

velocidad angular, la distancia entre los rodillos y la temperatura de los rodillos, para optimizar la intensidad de la cizalla. Una de las ventajas de esta técnica en comparación con otras técnicas de agitación mecánica, es que todo el volumen de la mezcla pasa de manera constante a través de los huecos entre los rodillos, por lo que la cizalla se aplica de manera uniforme a toda la mezcla sin zonas muertas. Además, el calandrado representa un avance significativo hacia el desarrollo de procesos de fabricación libre de disolventes y fácilmente escalables.



**Figura 1.6:** Esquema de una calandra

Gojny y cols. [27] fueron los primeros en utilizar esta técnica para dispersar CNTs en una resina epoxi. A raíz de este trabajo, numerosos autores han utilizado la calandra como la técnica más eficiente para dispersar diferentes nanopartículas, CNTs [28-31], grafito expandido (EG) [32] o láminas de grafeno [33-35] en resinas termoestables. Prolongo y cols. [36] compararon diferentes técnicas de agitación mecánica con la calandra, para dispersar grafeno en una resina epoxi. Los autores concluyeron que las altas fuerzas de cizalla originadas por las hélices girando a altas velocidades disminuían el tamaño de las láminas de grafeno, mientras que el mezclado en la calandra, mantenía la geometría y mejoraba el grado de exfoliación de las láminas. Así, los nanocompuestos exhibían mejores propiedades mecánicas.

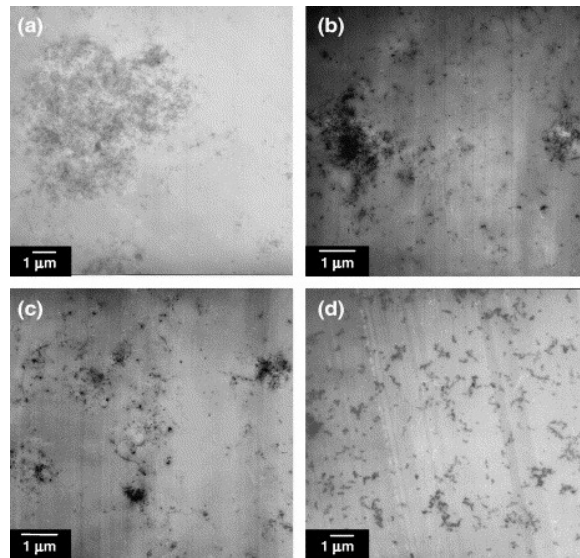
Por ello, al elegir un método de procesado, hay que tener en cuenta que los procesos de dispersión tienen un efecto significativo en la estructura del material, ya que

pueden generar nuevos esfuerzos y defectos en las nanopartículas [37]. Moriche y cols. [38]. observaron que las técnicas de ultrasonidos o agitación mecánica producen arrugas en las láminas de grafeno, debido a las propias tensiones residuales del material, mientras que la calandra permite obtener láminas individuales de grafeno, y con mayor extensión, lo que facilita su dispersión en la resina (Figura 1.7).



**Figura 1.7:** *Influencia del método de dispersión en la estructura del grafeno [37]*

Thostenson y cols. [28] analizaron la evolución de la estructura de un nanocompuesto de resina epoxi y nanotubos de carbono funcionalizados con amina durante el proceso de calandrado (Figura 1.8). Al realizar la mezcla con una distancia entre rodillos de 50  $\mu\text{m}$ , se observaba una estructura altamente aglomerada con muy pequeñas fracciones de nanotubos individuales (Figura 1.8a). A medida que se reducía la distancia entre los rodillos, el tamaño de los aglomerados era cada vez más pequeño, hasta alcanzar una estructura nanoescala a la mínima distancia de 5  $\mu\text{m}$  y durante 10 ciclos (Figura 1.8d). La estructura estaba perfectamente dispersa sin aglomerados.



**Figura 1.8:** Evolución de la estructura del nanocompuesto epoxi/CNT al variar la distancia entre los rodillos (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 20  $\mu\text{m}$ , (c) 10  $\mu\text{m}$  y (d) 5  $\mu\text{m}$  [28]

### 1.2.2 INCORPORACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LAS FIBRAS

La modificación superficial de las fibras con nanopartículas es un método eficaz para mejorar el área superficial de la fibra, crear uniones mecánicas, y esfuerzos locales en la interfase fibra/matriz, que mejoren la transferencia de esfuerzos y las propiedades interfaciales [39]. Este método permite incorporar concentraciones superiores de nanopartículas, evita problemas de aglomerados y favorece la orientación preferencial de las nanopartículas en dirección radial, y con ello, el refuerzo transversal de los materiales compuestos [40].

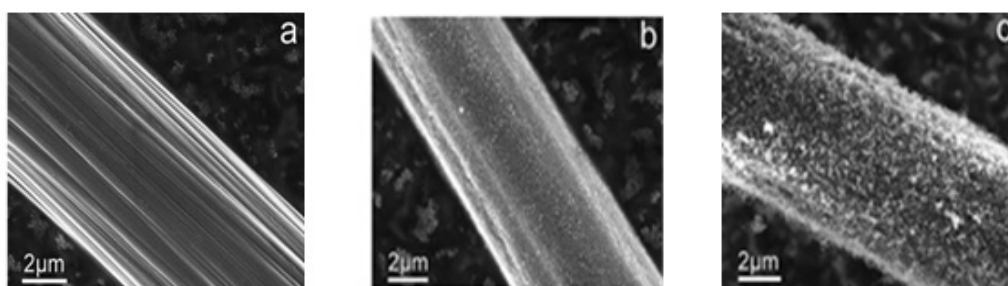
Hasta el momento, se han utilizado 4 estrategias para modificar las fibras: i) crecimiento de las CNPs sobre las fibras; ii) deposición electroforética; iii) injerto químico y iv) recubrimiento de las fibras.

#### 1.2.2.1 Crecimiento de las CNPs sobre las fibras

Thostenson y cols. [41] fueron los primeros en crecer CNTs sobre la superficie de fibras de carbono mediante deposición química en fase de vapor (CVD) térmico, utilizando un catalizador metálico predepositado. A raíz de este trabajo, se estudió en detalle el

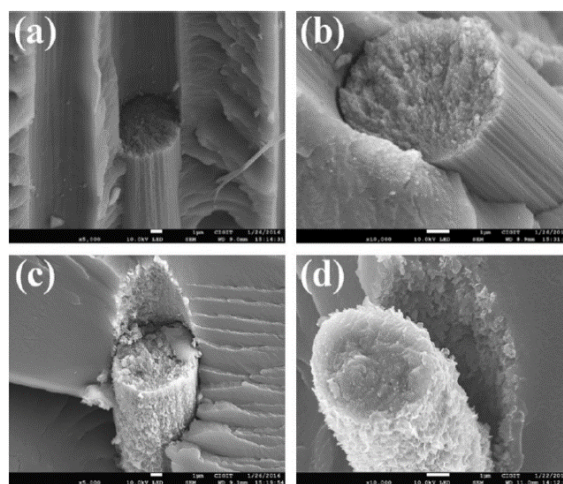
efecto de las condiciones de crecimiento, como la temperatura [42-44], catalizadores [45-47], y fuente de hidrocarburos [46, 48] en la morfología de los CNTs.

La deposición del catalizador metálico sobre las fibras se ha llevado a cabo por diferentes métodos, como la humedad incipiente [43, 46, 49-50], deposición de complejo polímero-metal [51], pulverización [41, 48, 52], haz de electrones [53], evaporación térmica [54] y electrodeposición [42, 55]. El pretratamiento oxidativo de las fibras de carbono, ayuda a la deposición del catalizador, ya que los grupos carboxílicos estimulan la humectabilidad de las fibras y estabilizan las partículas del catalizador [56]. Las técnicas de inyección de CVD (ICVD), también se han utilizado para crecer los CNTs sobre fibras de carbono [57-58] o vidrio [59-61] (Figura 1.9). Este proceso implica la pirolisis de disoluciones conteniendo el precursor del catalizador, ferroceno y la fuente de carbono, xileno o tolueno. El excelente control de la relación catalizador/carbono facilita que los CNTs tengan mayor longitud y grado de orientación que los crecidos por CVD. No obstante, la entrada de calor puede dañar el sustrato. El uso de la energía eléctrica en las técnicas de CVD con plasma (PECVD) permite llevar a cabo la deposición a temperaturas muy bajas, obteniendo una buena alineación de los CNTs [62-63]. Este método también se ha utilizado para crecer grafeno sobre la fibra de carbono [64]. Los autores observaron una mejora de la IFSS (resistencia interfacial) en más de un 170 %, debido a la formación de una estructura "tenon-mortise" en la interfase (Figura 1.10).



**Figura 1.9:** SEM de fibras de carbono después de (a) oxidación superficial, (b) pre-deposición de partículas de catalizador de hierro, y (c) crecimiento CVD de CNTs [57]





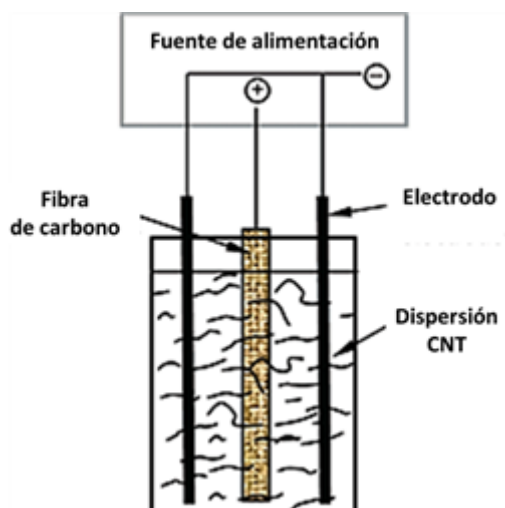
**Figura 1.10:** *Imágenes SEM de las superficies de fractura del compuesto de fibra de carbono (a) y (b) sin grafeno y (c) y (d) con grafeno [64]*

Sin embargo, estos procedimientos tienen serias limitaciones ya que el catalizador metálico puede reaccionar con los haces de fibras, causando pequeñas grietas localizadas en la superficie disminuyendo su resistencia [66].

#### 1.2.2.2 Deposición electroforética de las CNPs

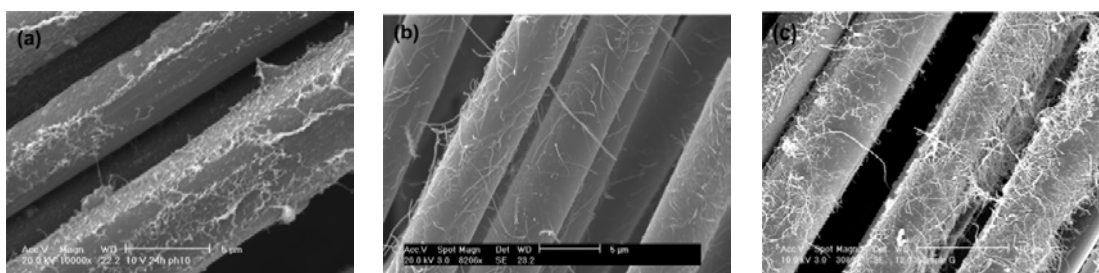
La deposición electroforética (EPD) se basa en el movimiento de partículas cargadas (previamente dispersas en un disolvente) hacia un electrodo en el que se ha aplicado un campo eléctrico, y sobre el cual se produce la “coagulación” de éstas, formándose un recubrimiento homogéneo y rígido. El método se puede aplicar a cualquier sólido con tamaño de partícula inferior a  $30\ \mu\text{m}$  y a suspensiones coloidales [67-68]. La EPD es un método sencillo, de bajo coste, que permite un recubrimiento uniforme, con un óptimo control del espesor, una buena homogeneidad microestructural y la posibilidad de realizar deposiciones sobre sustratos con formas complejas y superficies rugosas.

Bekyarova y cols. [69] fueron los primeros en usar esta técnica para depositar de manera uniforme, películas de SWCNTs y MWCNTs sobre una fibra de carbono (Figura 1.11). Al aplicar un potencial de corriente continua, los CNTs dispersos en agua migran hacia el electrodo de fibra de carbono, depositándose sobre su superficie.



**Figura 1.11:** Deposición electroforética de CNTs en una fibra de carbono [69]

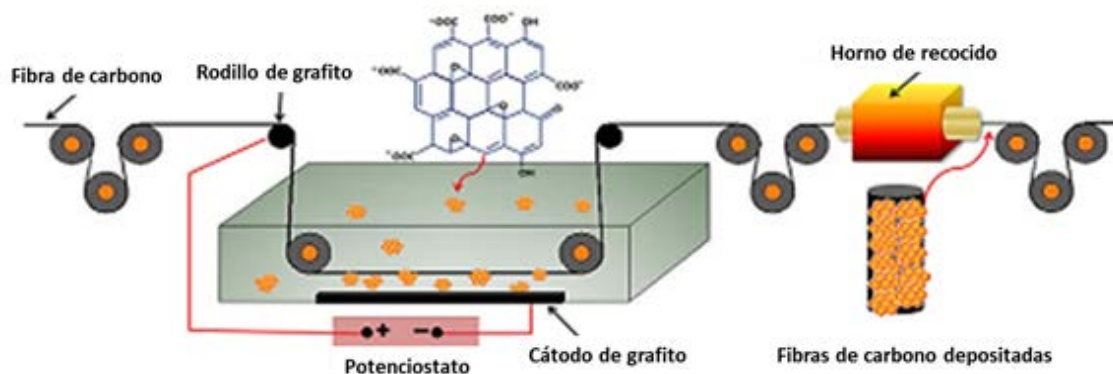
Los autores observaron diferencias en la morfología de los CNTs depositados. Los SWCNTs formaban una red de haces de nanotubos interconectados mientras que los MWCNTs se depositaban como tubos individuales e interconectando las fibras de carbono dentro del haz (Figura 1.12). Estas diferencias se atribuyeron a la estructura más rígida de los MWCNTs y a la tendencia de los SWCNTs a formar haces.



**Figura 1.12:** Imágenes SEM de fibras de carbono con a) SWCNTs y b y c) MWCNTs depositadas por electroforesis. Las fibras en a y b, se trataron con ácido nítrico, mientras que en c) no recibieron ningún tratamiento previo [69]

La electroforesis también se ha empleado para depositar otras nanopartículas de carbono, como grafeno [70] u óxido de grafito [71-75] en diferentes sustratos. Chen y cols. [70] depositaron grafeno sobre espumas de níquel con estructuras porosas 3D, utilizando coloides estables de grafeno en etanol, obtenidos por reducción del óxido

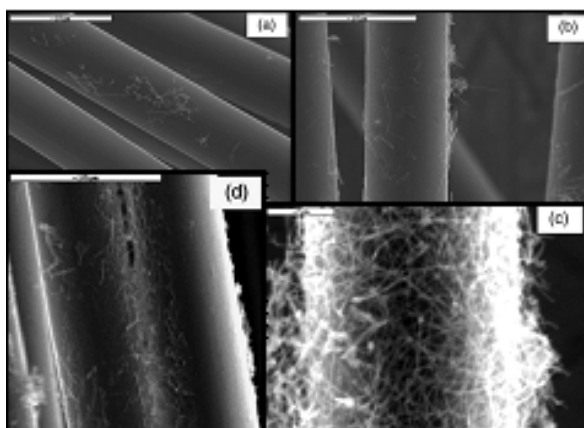
de grafito con p-fenilendiamina, como electrolito. Huang y cols. [72] usaron un sistema de potenciostato/galvanostato para depositar películas delgadas de GO (óxido de grafito) sobre fibra de carbono continua, en el que las fibras trabajan como electrodo positivo y un cátodo de grafito actúa como contraelectrodo (Figura 1.13). Las fibras modificadas mostraban una mayor rugosidad superficial, lo que mejoraba la IFSS en un 100 %.



**Figura 1.13:** Esquema de la deposición electroforética de GO en las superficies de las fibras de carbono [72]

### 1.2.2.3 Injerto químico

Diferentes autores han utilizado los métodos de “*grafting to*” para injertar nanotubos de carbono u óxido de grafeno en la fibra de carbono mediante la formación de enlaces covalentes [76-78]. Las CNPs funcionalizadas dispersas en un disolvente fácilmente evaporable, se añaden sobre la fibra de carbono, generando enlaces covalentes mediante reacciones de esterificación, amidación o anhidridación (Figura 1.14). Las CNPs actúan como puentes de unión entre fibras de carbono contiguas.

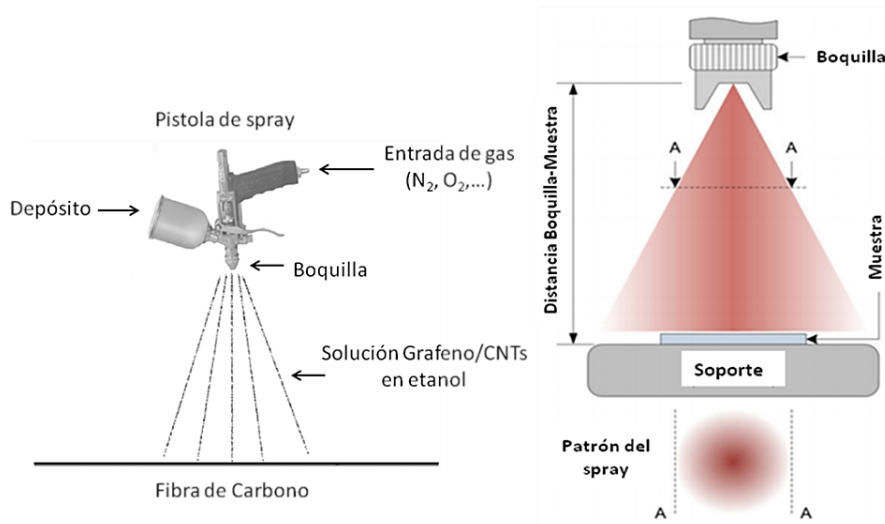


**Figura 1.14:** *Imágenes de SEM de nanotubos injertados con diferentes disolventes, (a) DMF, (b) tolueno, (c) acetona y (d) unión de fibras con nanotubos injertados con acetona [76-78]*

La principal limitación de las reacciones de injerto es que aportan poco control sobre la orientación de las CNPs, que tienden a alinearse en la dirección de la fibra, limitando la mejora de las propiedades en dirección transversal del material compuesto.

#### 1.2.2.4 Deposición mediante aerografía

La aerografía es un método sencillo, económico y escalable que se ha utilizado para recubrir la superficie de fibras con películas finas de nanopartículas [79-80]. Una suspensión coloidal de nanopartículas se pulveriza uniformemente con una pistola de aire sobre el sustrato, eliminando el disolvente por evaporación (Figura 1.15). Para obtener un recubrimiento homogéneo, es necesario controlar los parámetros del proceso de pulverización, como el tipo de boquilla, el caudal, la presión del gas o la distancia de la boquilla a la muestra. También hay que tener en cuenta el punto de ebullición del disolvente, ya que puede afectar a la calidad de la película [81-83].



**Figura 1.15:** Esquema de la deposición de la nanocarga por aerografía o pulverización

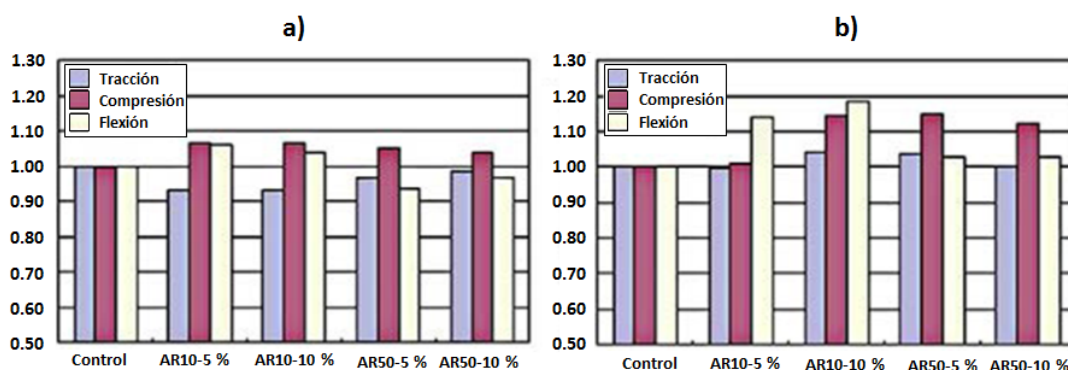
### 1.3 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES LAMINADOS JERÁRQUICOS

#### 1.3.1 COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

Los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra continua presentan una alta anisotropía debido a las excelentes propiedades mecánicas de las fibras en dirección longitudinal. Las propiedades en la dirección de orientación del refuerzo son muy superiores a las que se pueden medir en cualquier otra dirección. Por su parte, las propiedades de la matriz polimérica influyen sobre las propiedades mecánicas medidas en dirección transversal a la fibra, como la resistencia interlaminar, flexión, compresión o la energía de fractura a corte, y en propiedades relacionadas con el entorno, como la protección frente a agentes ambientales, y a la superficie, como la erosión o el desgaste.

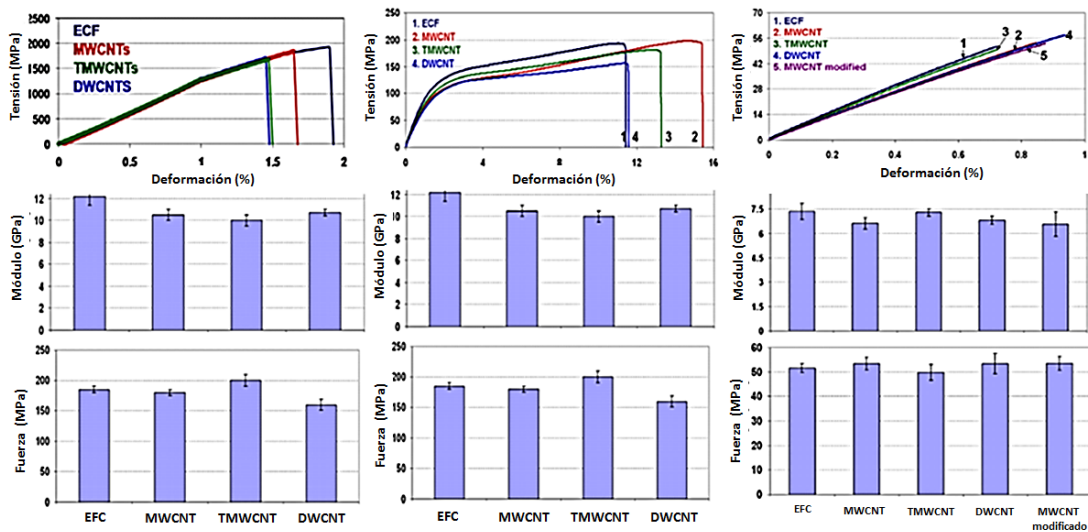
La mayoría de los trabajos sobre materiales compuestos jerárquicos de resina epoxi/CNT con fibra de vidrio [10, 84] o de carbono [85-88], no muestran una variación significativa en las propiedades dominadas por la fibra al adicionar las nanopartículas. Así, Iwahori y cols. [85] apenas observaron diferencias ni en el módulo ni en la resistencia máxima a tracción de materiales compuestos jerárquicos de fibra de carbono reforzados con un 5 y un 10 % en peso de nanofibras de carbono de diferente longitud. Sin embargo, si observaron un aumento de aproximadamente un 15 % en la

resistencia a flexión y compresión de los materiales, si bien no obtuvieron una clara relación con el contenido de nanofibras en el material compuesto (Figura 1.16).



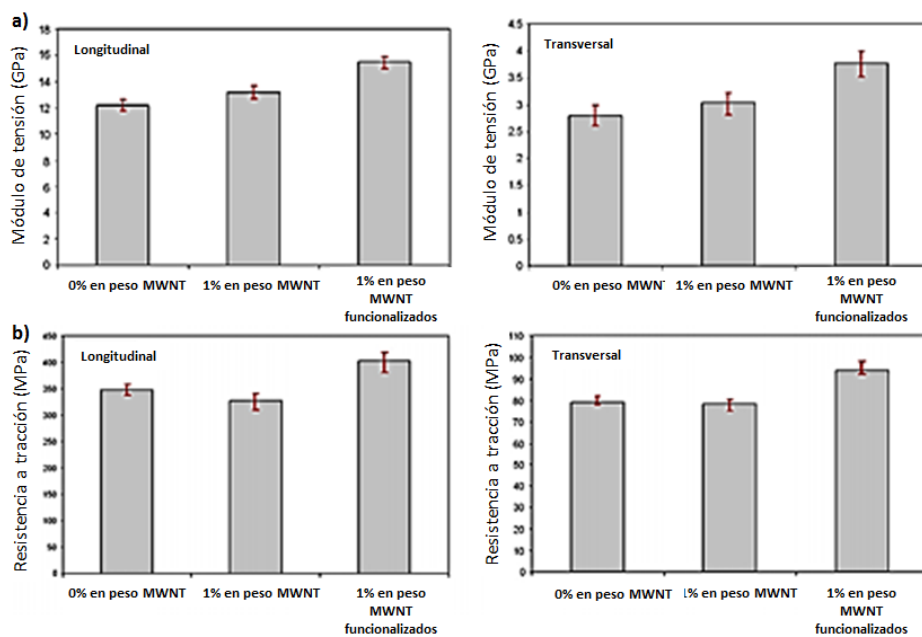
**Figura 1.16:** a) módulo y b) resistencia máxima a tracción, flexión y compresión de un material compuesto de fibra de carbono continuo reforzado con un 5 y 10 % en peso de nanofibras de carbono con dos longitudes, AR10: 10 µm y AR50: 50 µm [85]

Godara y cols. [87] obtuvieron resultados similares. La incorporación de un 0.5 % en peso de CNTs apenas variaba el módulo a tracción en dirección longitudinal de laminados de 8 capas de preimpregnados de fibra de carbono unidireccionales (UD), mientras la resistencia disminuía en más de un 20 % (Figura 1.17). Los autores atribuyeron este descenso al aumento de la rigidización de la resina en presencia de los CNTs que provocaba una mayor tensión alrededor de las fibras. Además, los CNTs tienden a aglomerarse dificultando la adhesión interfacial con la resina y actuando como microcentros de concentración de esfuerzos durante la reacción de curado. Los autores tampoco observaron una mejora en el módulo ni en la resistencia a tracción de los laminados medidos a  $\pm 45^\circ$  y  $90^\circ$ , al incorporar los CNTs. Sin embargo, si observaron un aumento de la ductilidad del material debido a un retraso en el inicio del fallo o en su propagación. El fallo se produce en la propia matriz o en la interfase fibra/matriz y los CNTs pueden retrasar el proceso, actuando como puentes, deslizamientos o parciales desuniones [89].



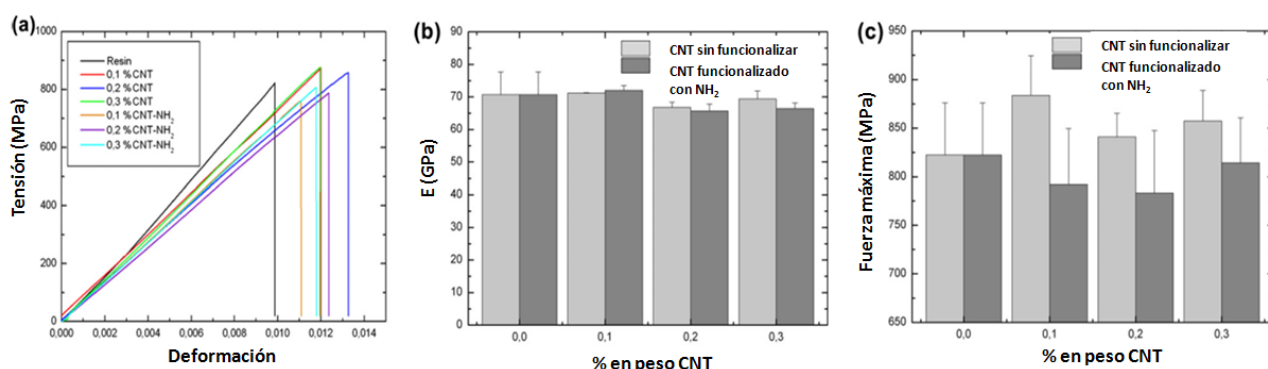
**Figura 1.17:** Propiedades a tracción de laminados de fibra de carbono reforzados con CNTs, a 0° (izquierda),  $\pm 45^\circ$  (centro) y 90° (derecha) en dirección a la fibra [87]

Con objeto de mejorar la adhesión interfacial entre los CNTs y la resina, numerosos trabajos se han centrado en la funcionalización de los CNTs [28, 88-92]. Qiu y cols. [88] observaron aumentos del 27 % y del 16 % en el valor del módulo y resistencia a tracción, respectivamente, al incorporar un 1 % en peso de CNTs funcionalizados mediante una oxidación con ácidos (Figura 1.18).



**Figura 1.18:** Propiedades a tracción de MCL de MWCNT/epoxi/fibra de vidrio [88]

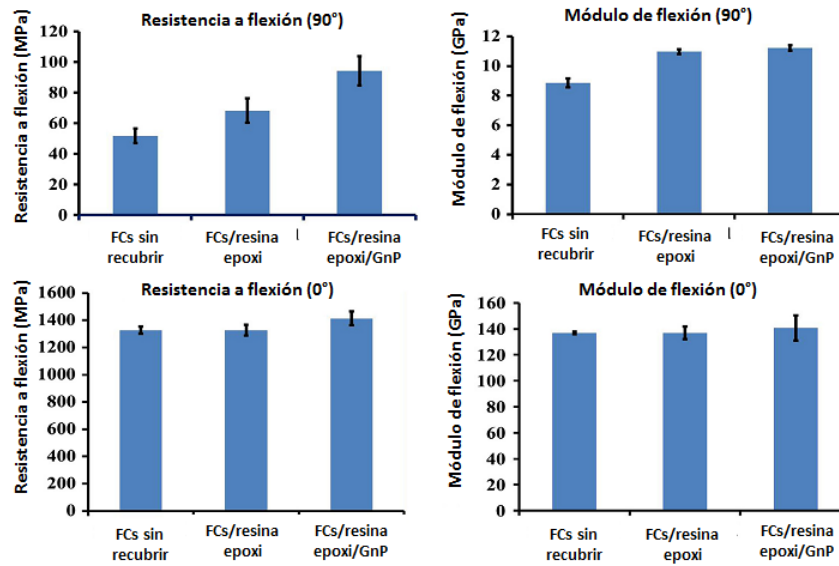
Sin embargo, otros autores no han observado un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas del material compuesto al adicionar CNTs funcionalizados, incluso algunos estudios han mostrado un deterioro de las propiedades. Sánchez y cols. [92] observaron que la funcionalización de los CNTs con grupos amino disminuía la resistencia a tracción de los materiales compuestos de fibra de carbono (Figura 1.19). Los CNTs se incorporaron en la resina mediante calandra y el material compuesto se fabricó mediante un proceso de infusión asistida por vacío.



**Figura 1.19:** Efecto de CNTs funcionalizados con grupos amino sobre las propiedades a tracción de materiales compuestos de fibra de carbono [92]

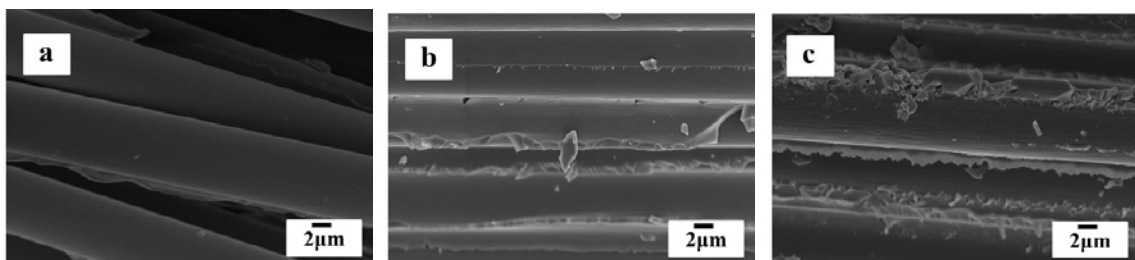
En los últimos años, ha surgido un creciente interés en utilizar el grafeno como fase nanométrica, para la preparación de materiales compuestos jerárquicos [93-97]. Qin y cols. [97] observaron que el recubrimiento de las fibras de carbono con nanoláminas de grafeno mejoraba la adhesión interfacial entre las fibras y la matriz, lo que conllevaba a una mejora notable de las propiedades transversales de los materiales compuestos unidireccionales (Figura 1.20). El mayor aumento lo alcanzaron en la resistencia a flexión a 90°, con un incremento de más del 80 %, lo que está en concordancia con los resultados de Drzal y cols. [98], que indicaron que la propiedad de un material compuesto unidireccional más dependiente de la adhesión interfacial es la resistencia a flexión a 90°.





**Figura 1.20:** Efecto del recubrimiento de las fibras de carbono con GNPs sobre las propiedades a flexión del material compuesto [97]

Las microfotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura pusieron de manifiesto la mayor adhesión interfacial en el material compuesto fabricado con la fibra de carbono recubierta con los GNPs. Los compuestos con fibras no recubiertas mostraban un modo de fallo puramente interfacial con una gran cantidad de fibras rotas sin recubrir de resina, mientras que los compuestos con la fibra recubierta con GNPs mostraba un modo de fallo cohesivo en el que la superficie de fractura era muy plana y pulida, estando las fibras individuales unidas entre sí con una gran cantidad de resina en su superficie (Figura 1.21).

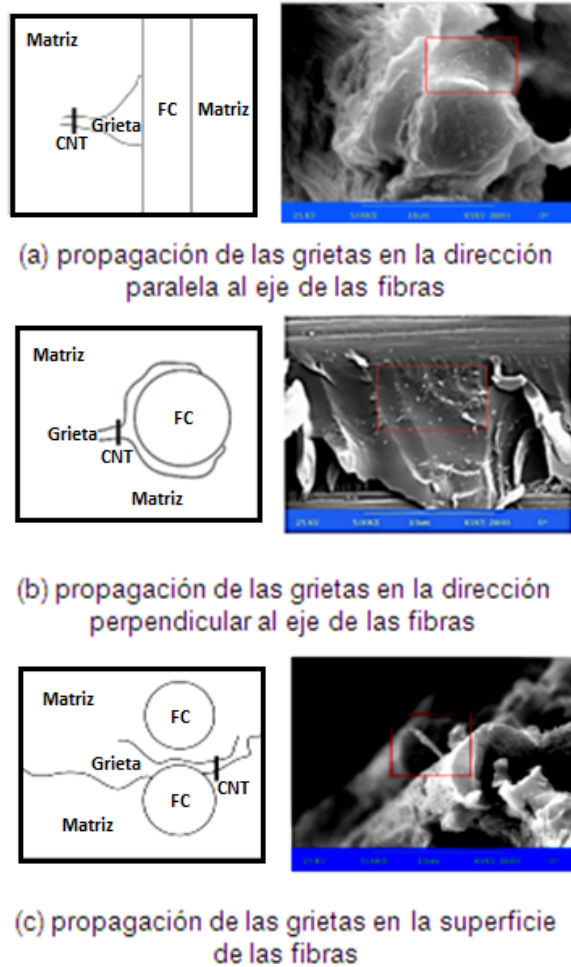


**Figura 1.21:** Imágenes SEM de la superficie de fractura después del ensayo a flexión a 90°: a) FCs sin recubrir, b) FCs recubiertas con epoxi y c) FCs recubiertas con GNPs [97]

### 1.3.2 RESISTENCIA A CORTADURA INTERLAMINAR

Una de las principales limitaciones del uso de los materiales compuestos de fibra de carbono para aplicaciones de altas prestaciones, es su baja resistencia a cortadura interlaminar, ILSS, debido a la pobre interacción entre la superficie prácticamente inerte de la fibra de carbono y la resina. Diferentes estrategias se han desarrollado para mejorar el ILSS, tales como modificaciones superficiales de la fibra con plasma o electroquímica o funcionalizaciones químicas [8, 99-102]. Recientemente, se ha observado que la incorporación de una fase nanométrica es una alternativa eficaz para mejorar la ILSS de los materiales compuestos con fibra [10, 22, 24, 49, 69, 73, 80, 86-88, 91, 97, 103-118]. La mayoría de estos trabajos se han centrado en el uso de CNTs como nanopartícula.

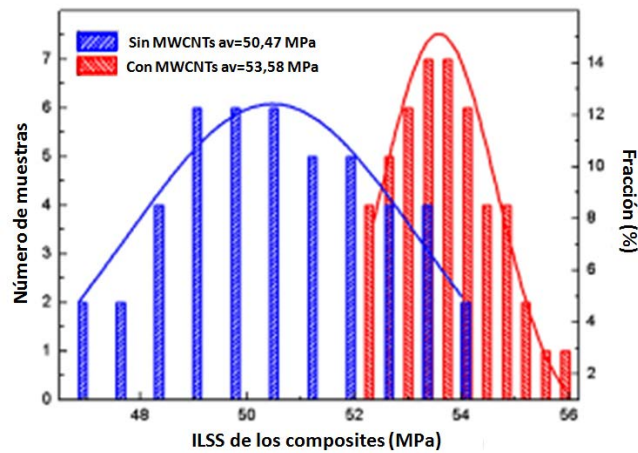
El fallo por cortadura interlaminar es un mecanismo complejo que en general, engloba varios mecanismos de fractura que se producen durante la deslaminación, incluyendo la deformación y fractura de la matriz, extracción y puentes de fibras, y desunión de la interfase fibra-matriz [119]. Los CNTs gracias a su elevada relación de aspecto pueden actuar como puentes, retrasando el inicio y propagación de la grieta, en la forma de pull-out o rotura de los MWCNTs, que implica un adicional consumo de energía, que conduce a una mayor tenacidad de la matriz y con ello, a un aumento del ILSS [87]. Además, en materiales compuestos con fibra, otro mecanismo típico de fallo es la deslaminación de la interfase fibra/matriz, por lo que las características en la interfase son críticas para la ILSS [80]. Durante el proceso de fabricación, se originan defectos, principalmente huecos, que tienden a ocurrir en la interfase [120], que son responsables del inicio de la grieta. Al aplicar la carga, la deformación de las fibras origina el inicio de la rotura cerca de la interfase fibra/matriz. Los MWCNTs cerca de la interfase pueden prevenir el inicio o propagación de la grieta a lo largo de la interfase.



**Figura 1.22:** Modos de propagación de las grietas y puentes de MWCNTs localizados en cada tipo de grieta [108]

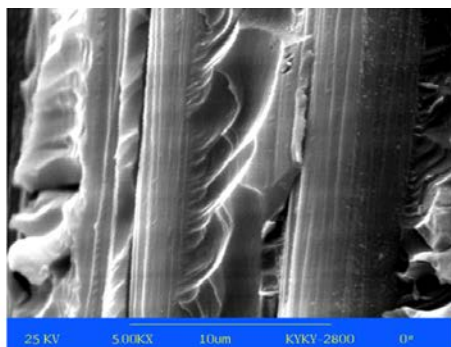
En la Figura 1.22, se ilustran estos mecanismos, donde se observan los puentes de MWCNTs en las grietas cerca de la interfase. Todos estos micro-mecanismos contribuyen a la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Zhang y cols. [108] estudiaron todos estos mecanismos en MCJ formados por MWCNT/FC/resina epoxi preparados mediante técnicas de enrollamiento filamentario y preimpregnados. La incorporación del 1 % en peso de MWCNTs mejoró la ILSS de los materiales compuestos (Figura 1.23). Los autores lo atribuyeron a dos efectos: primero, los MWCNTs orientados en la dirección perpendicular al plano de la FC pueden actuar como puentes entre planos [22], como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.22. Segundo, las nanopartículas pueden reducir los esfuerzos residuales en la interfase fibra/matriz [121-122].

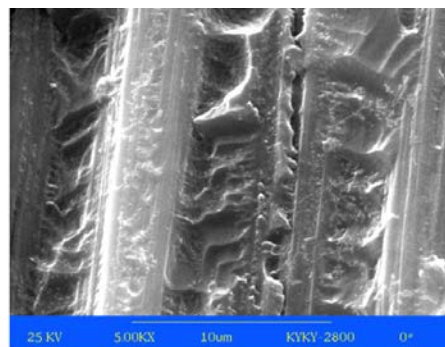


**Figura 1.23:** Distribución de las curvas ILSS de los materiales compuestos [108]

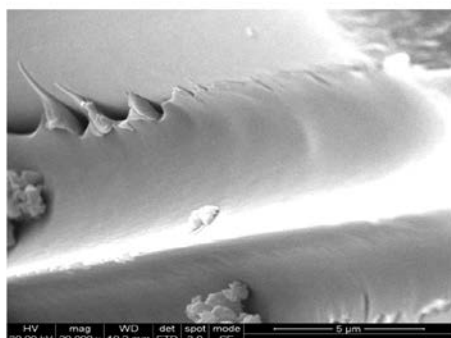
Las imágenes de SEM de la superficie de fractura (Figura 1.24) muestran que los materiales compuestos sin nanopartículas tienen una pobre adhesión interfacial y la superficie de la fibra es más limpia (Figura 1.24a). Sin embargo, en presencia de las nanopartículas, se observa una película delgada de resina adherida a la superficie de las fibras (Figura 1.24b), indicando una interfase fibra/matriz más fuerte. Además, se puede observar en las Figuras 1.24c y d, que la superficie interna de la matriz al extraerse las fibras es muy lisa en el caso de los materiales compuestos sin nanopartículas, mientras que la superficie es más rugosa en los materiales compuestos modificados con MWCNTs. Esta interfase fibra/matriz más fuerte contribuye a la mejora observada en el ILSS para los materiales compuestos jerárquicos.



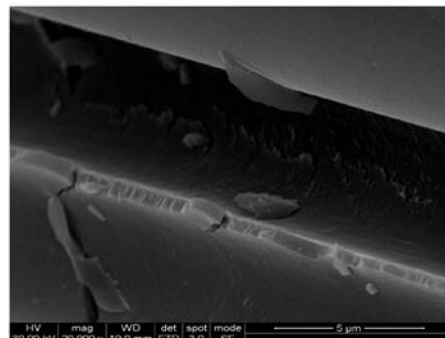
(a) superficie de la fibra de los MC sin MWCNTs después de la deslaminación



(b) superficie de la fibra de los MC con MWCNTs después de la deslaminación



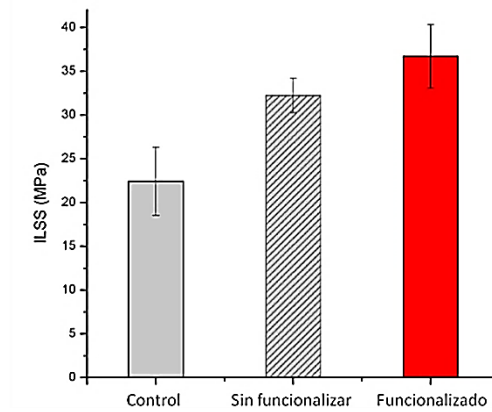
(c) superficie de la matriz de los MC sin MWCNTs después de la deslaminación



(d) superficie de la matriz de los MC con MWCNTs después de la deslaminación

**Figura 1.24:** Imágenes SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos (MC) [108]

La funcionalización de las CNPs permite mejorar la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz, y con ello, la ILSS de los materiales [10, 22, 80, 88, 123]. Chandrasekaran y cols. [123] analizaron la resistencia interlaminar mediante pruebas de cizalladura por compresión (CST) de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio preparados por VARTM. Los autores observaron que la adición de un 0.5 % en peso de MWCNTs sin funcionalizar mejoró la ILSS en un 41 %, mientras que la incorporación de MWCNTs funcionalizados con grupos amino aumentó la resistencia interlaminar en un 61 % (Figura 1.25).



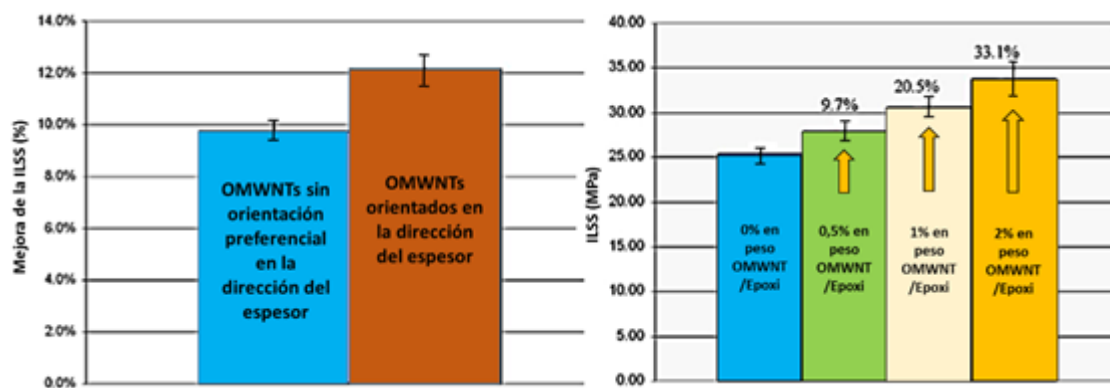
**Figura 1.25:** *ILSS de materiales compuestos de FV con 0.5 % en peso de MWCNTs [123]*

Las microfotografías ópticas de las superficies de fractura revelaron que en la muestra control, las grietas se propagan a través de la interfase mientras que en los materiales con CNTs, la grieta se propaga a través de los haces de la fibra (Figura 1.26). Esto indica que los CNTs modifican la propagación de la grieta a través de un camino tortuoso predominantemente entre las fibras más que en la interfase. La funcionalización de los CNTs, además de modificar el mecanismo de propagación de la grieta, favorece la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz [124]. Cuando la resina cura, se producen reacciones de entrecruzamiento adicionales entre los grupos amino presentes en los CNTs funcionalizados y la resina epoxi y el ensimaje presente en las fibras de vidrio, que mejoran la resistencia interlaminar del material compuesto [10].



**Figura 1.26:** *Micrografía óptica de las superficies de fractura de la muestra control (izquierda); muestra no funcionalizada (centro) y muestra funcionalizada (derecha) [123]*

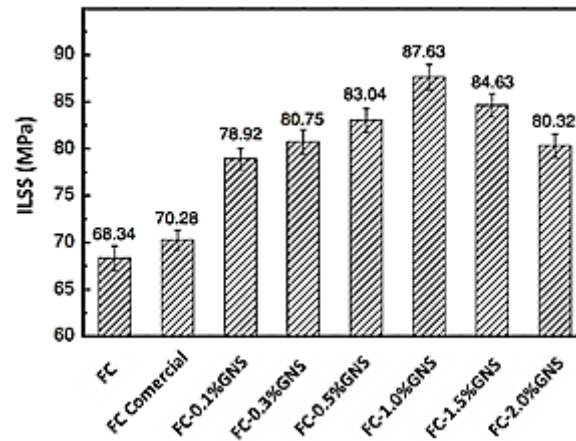
La mayoría de los estudios no suelen dar información de cómo están orientadas las CNPs, pero se asume que se disponen al azar o alineadas paralelamente a las fibras en la dirección del flujo de la matriz. No obstante, algunos trabajos han mostrado que una alineación preferencial de las CNPs en dirección transversal a las fibras mejora la ILSS del material [22, 49]. Fan y cols. [22] fueron capaces de controlar la orientación de los MWCNTs en dirección perpendicular a las fibras, mediante un proceso de inyección y doble vacío asistido por un moldeo por transferencia de resina (IDVARTM), que permitió realizar la infusión por presión capilar. Mediante este proceso, fueron capaces de incorporar hasta un 2 % en peso de CNTs, alcanzando mejoras del 33 % en la ILSS del material compuesto (Figura 1.27).



**Figura 1.27:** Efecto de la orientación (izquierda) y del contenido de MWCNTs (derecha) en la ILSS [22]

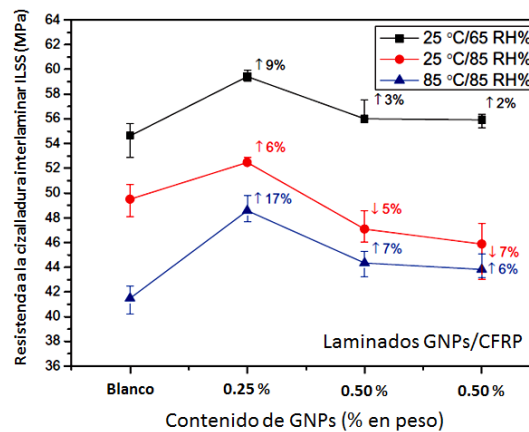
También se ha observado que el grafeno es una nanopartícula efectiva para mejorar la resistencia interlaminar de los materiales compuestos con fibra [97, 112-113, 118, 125]. Chen y cols. [125] mejoraron las propiedades interfaciales de materiales compuestos con fibra de carbono al introducir un gradiente de interfase de láminas de grafeno entre las fibras y la resina utilizando un método de deposición en fase líquida. Mediante este procedimiento, consiguieron una mejora máxima del 28,3 % en la ILSS del material compuesto al incorporar un 1 % en peso de grafeno, observando un deterioro de las propiedades a concentraciones superiores, debido a la aparición de concentración de esfuerzos inducidos por la presencia de aglomerados de grafeno (Figura 1.28).





**Figura 1.28:** ILSS de las distintas muestras reforzadas con grafeno [125]

Hsieh y cols. [118] analizaron el efecto del envejecimiento ambiental sobre la ILSS de materiales compuestos de fibra de carbono reforzados con grafeno. Los resultados mostraron una mejora de la ILSS en presencia del grafeno, ya que impide que la humedad penetre entre las capas internas del material compuesto (Figura 1.29).

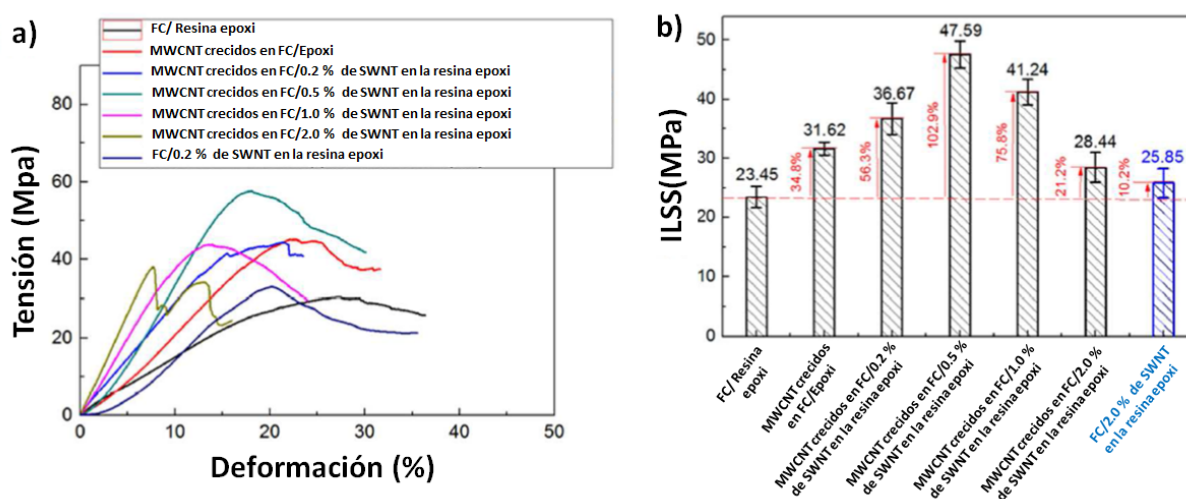


**Figura 1.29:** Comparación entre la resistencia a cortadura interlaminar de los laminados de FC con GNPs en tres condiciones ambientales diferentes [118]

Recientemente, Wang y cols. [114] han conseguido notables mejoras en la ILSS de más del 100 % al enlazar dos tipos de CNTs a la interfase fibra de carbono y resina. Crecieron redes de MWCNTs sobre la superficie de la fibra de carbono mediante deposición química en fase de vapor y dispersaron SWCNTs en la resina epoxi por

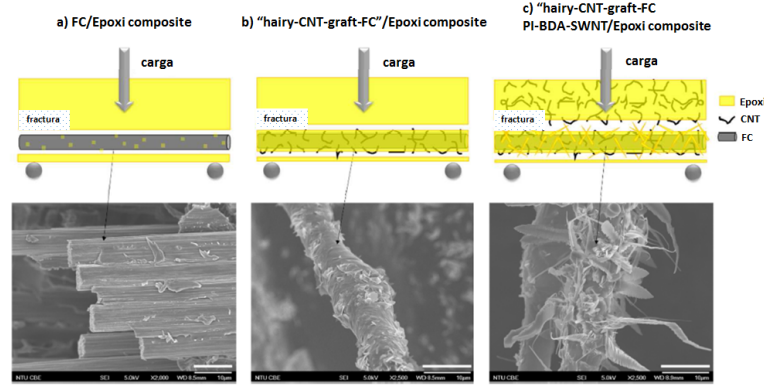


mezclado en calandra con ayuda de un agente dispersante, un copolímero de diglicil acrilato bisfenol A injertado con poliimida (PI-BDA). Los materiales preparados por moldeo por transferencia asistida por vacío mostraron un aumento de la ILSS del 103 %, debido a la mayor área de contacto entre la FC y la resina, gracias a la unión entre ambos tipos de CNTs sobre la FC que mejoró la transferencia de esfuerzos entre la fibra y la matriz. El valor máximo de ILSS lo alcanzaron a una concentración de 0.5 % en peso de SWCNTs, descendiendo al aumentar la concentración por un aumento significativo de la viscosidad de la resina (Figura 1.30).



**Figura 1.30:** a) curvas de esfuerzo-deformación y b) ILSS de los materiales compuestos CNTs/FC/epoxi a diferentes concentraciones de SWCNTs injertados con PI-BDA [114]

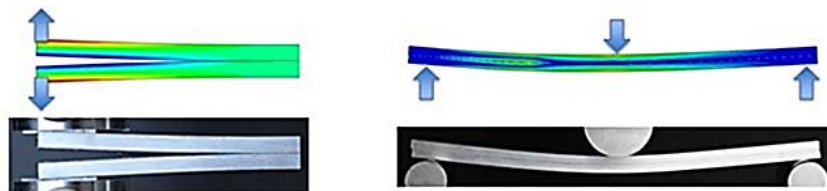
Las imágenes SEM de las superficies de fractura del ensayo ILSS se representan en la Figura 1.31. En el caso del material sin CNTs (Figura 1.31a), se observa que la fibra se separa limpiamente, con poca cantidad de resina sobre su superficie. Para el material MWCNTs/FC/epoxi (Figura 1.31b), la capa de resina se mantiene adherida a la superficie de la fibra, implicando una fuerte adhesión entre FC/MWCNTs y la matriz, si bien parte de la superficie de la fibra modificada aún está limpia. Sin embargo, el material jerárquico preparado con ambos CNTs (Figura 1.31c), muestra una morfología compleja, en el que los filamentos de la resina se distribuyen en todas las direcciones desde el eje de las fibras. Esto sugiere que la resistencia a cortadura se distribuye más en la matriz que en los materiales anteriores.



**Figura 1.31:** Imágenes SEM de los materiales compuestos después de los ensayos ILSS [114]

### 1.3.3 TENACIDAD A FRACTURA

La deslaminación es el mecanismo de fallo más habitual en materiales compuestos con fibra. La resistencia a la deslaminación representa la tenacidad a fractura interlaminar, que viene dado por la velocidad crítica de liberación de energía,  $G_c$ . La tenacidad interlaminar se determina mediante ensayos en Modo I de abertura, DCB (double cantilever beam) y Modo II de deslizamiento, ENF (end-notched flexure) (Figura 1.32)

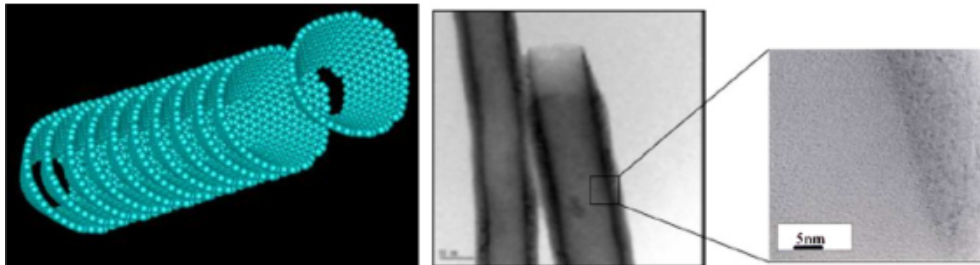


**Figura 1.32:** Ensayos de fractura interlaminar en modo I (izquierda) y modo II (derecha)

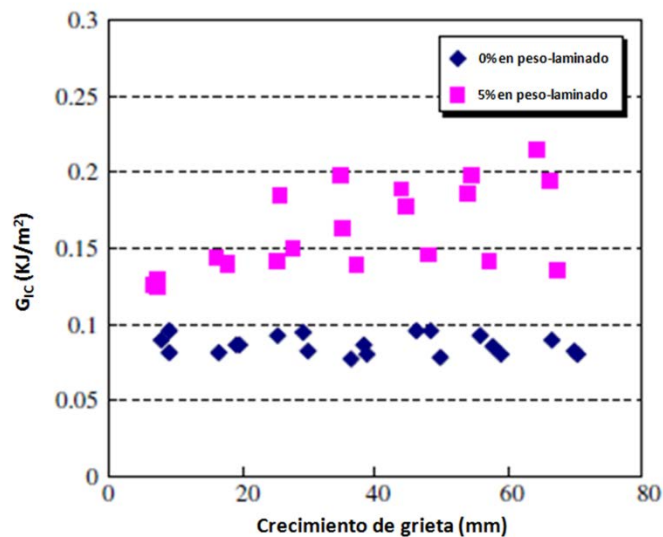
Diferentes autores han demostrado el efecto notable de las nanopartículas en la tenacidad a fractura de un material compuesto [68, 86, 96, 126-137]. Las nanopartículas actúan retrasando el inicio y la propagación de las microgrietas ya que pueden interferir en algunos de los mecanismos micromecánicos que conducen a la mejora de la tenacidad a fractura de un material compuesto, tales como deflexión de las grietas, fibre bridging (efecto de las fibras para formar puentes entre las dos caras

de la grieta), desunión fibra/matriz, aparición de grietas transversales en la matriz, despegue de la intercara o deslizamiento y extracción de las fibras [129, 138].

Yokozeki y cols. [86] analizaron la tenacidad a fractura de laminados de preimpregnados de fibra de carbono en presencia de nanotubos de carbono apilados (CSCNTs). La estructura de los CSCNT se representa en la Figura 1.33. Los autores observaron que los laminados con un 5 % en peso de CSCNT exhibían una mayor tenacidad a fractura observado por un aumento de la longitud de la grieta en comparación con el laminado sin nanopartícula (Figura 1.34).

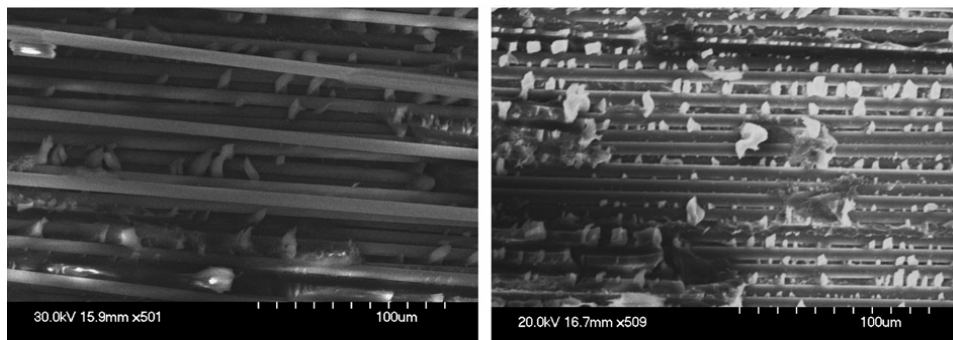


**Figura 1.33:** Esquema de los CSCNT (izquierda) e imágenes TEM de la morfología apilada de los CSCNT (derecha) [86]



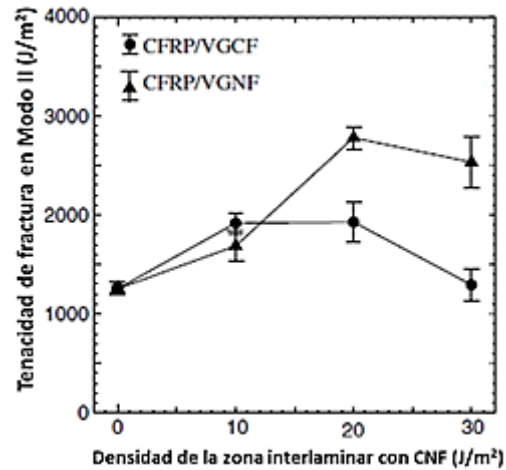
**Figura 1.34:** Efecto de los CSCNT en la tenacidad a fractura de los laminados [86]

Las imágenes SEM de las superficies de fractura después de los ensayos ENF, muestran que la superficie de los laminados con un 5 % en peso de CSCNTs es más rugosa, indicando que la incorporación de las nanopartículas aumenta el área de la superficie de fractura debido a una deflexión de las grietas en la intercara (Figura 1.35). Este mecanismo aumenta la tenacidad a fractura del material ya que se necesita más energía para aumentar el área superficial en el plano de fractura [139-140].



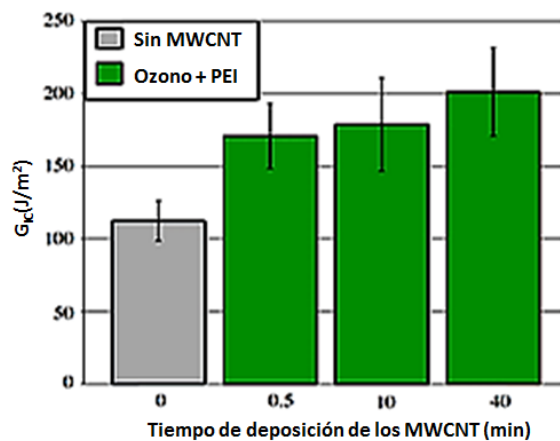
**Figura 1.35:** *Imágenes SEM de las superficies de fractura después de los ensayos ENF, de lo laminados sin CSCNT (izquierda) y con un 5 % en peso de CSCNT (derecha) [86]*

Arai y cols. [126] desarrollaron una nueva alternativa para mejorar la fractura interlaminar de los materiales compuestos jerárquicos. Aplicaron una pasta de nanofibras de carbono en una pequeña cantidad de etanol, sobre las capas de preimpregnados, a mano con un rodillo metálico. Después de evaporar el disolvente, unieron las dos partes de preimpregnados, formando una película con una densidad de área de CNFs de  $20 \text{ g m}^{-2}$  (espesor aproximado de  $100\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$ ), que mejoró en 2-3 veces la tenacidad a fractura interlaminar en modo II de los laminados (Figura 1.36).



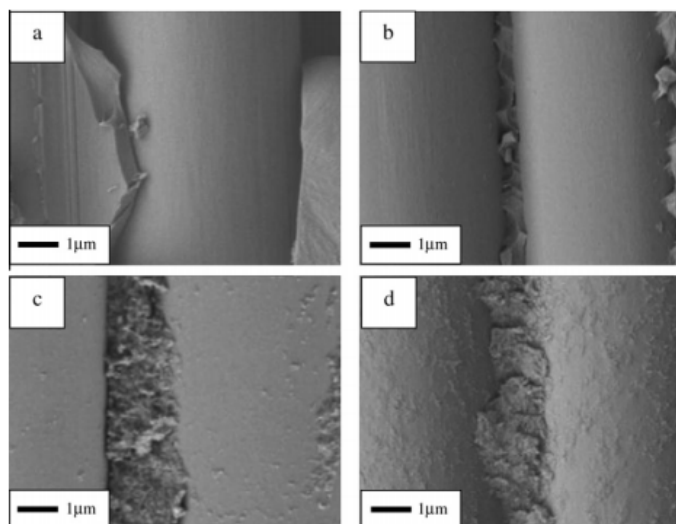
**Figura 1.36:** Tenacidad a fractura interlaminar en Modo II [126]

An y cols. [68] consiguieron una mejora del 80 % en la tenacidad a fractura en Modo I, al depositar por electroforesis MWCNTs funcionalizados con polietilenimina (PEI), sobre las fibras de carbono (Figura 1.37). Los MWCNTs tratados con ozono reaccionaban químicamente con el PEI produciendo una película fina de MWCNTs funcionalizados sobre la fibra de carbono, que mejoró la adhesión entre la fibra y la resina. Los autores observaron un mayor aumento de la tenacidad a fractura, a los 40 minutos de deposición.



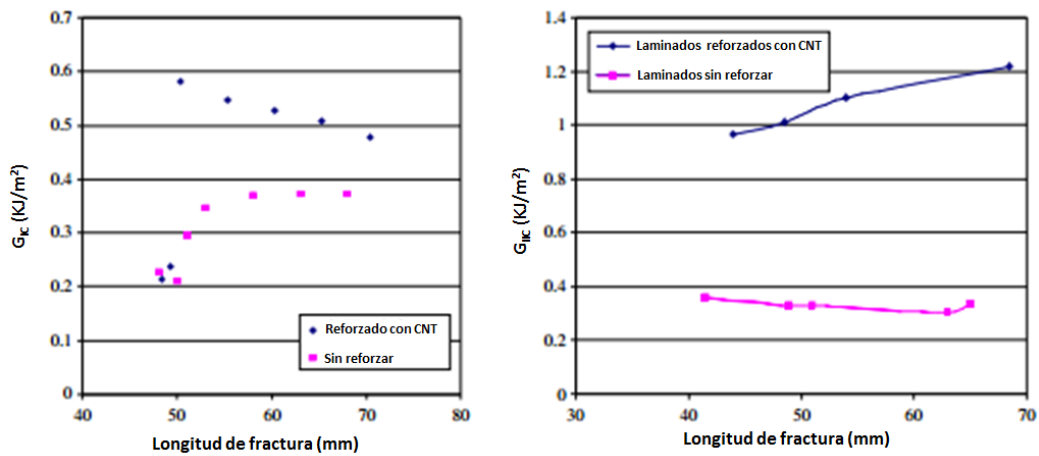
**Figura 1.37:** Resistencia a la fractura en modo I para composiciones de ozono-PEI MWCNTs/FC/epoxi tratadas a distintos tiempos de deposición [141]

Las imágenes SEM de las superficies de fractura ponen de manifiesto dos cambios progresivos en la interfase fibra/resina con el tiempo de deposición (Figura 1.38). Por un lado, aumenta la plasticidad de la fractura en el área interlaminar rica en resina, debido a la mayor concentración de MWCNTs, y por otro lado, aumenta el porcentaje de fallo en la lámina de resina/MWCNTs sobre la superficie de la fibra. Ambos cambios sugieren un mayor recubrimiento de MWCNTs y una mejor adhesión fibra/MWCNTs, responsables de la mejora de la tenacidad del material. Esta mejor adhesión se debe a la mayor porosidad del recubrimiento que facilita la humectación de la resina.



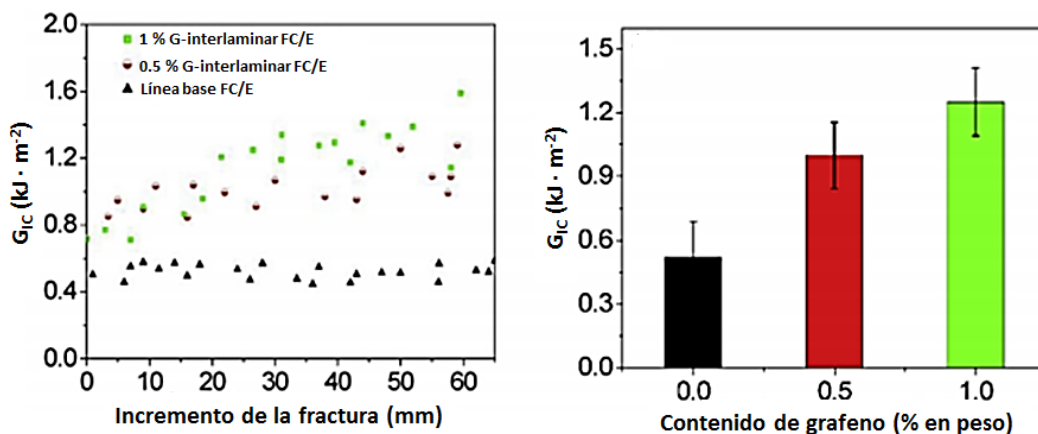
**Figura 1.38:** Imágenes SEM de las superficies de fractura de los compuestos epoxi/FC con a) sin tratar y tratados con MWCNTs por EPD a b) 30 s, c) 10 min y d) 40 min [141]

García y cols. [128] fueron capaces de controlar la alineación de CNTs en la interfase entre láminas de preimpregnados mediante un proceso de “transferencia-impresión”. Los ensayos mostraron notables aumentos, del 150-250 % para la tenacidad a fractura en Modo I y del 300 % para el Modo II (Figura 1.39), debido a la presencia de puentes de CNTs en las grietas.



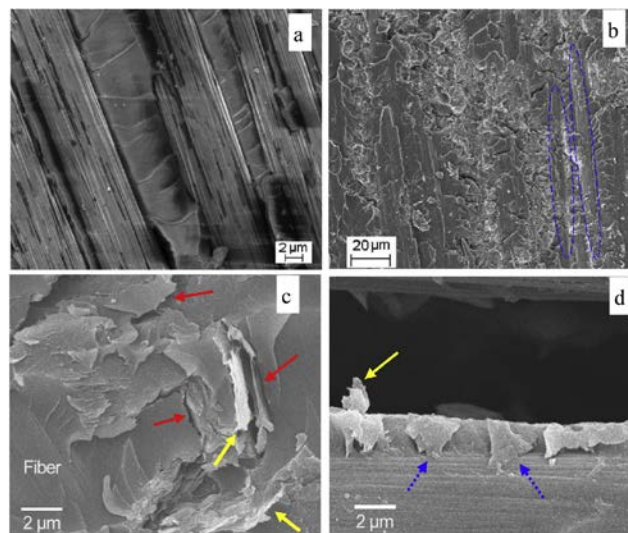
**Figura 1.39:** Curvas  $R$  para los laminados no reforzados y reforzados con CNTs: Modo I (izquierda) y Modo II (derecha) [128]

Recientes investigaciones han demostrado el uso potencial del grafeno como nanocarga para mejorar la tenacidad a fractura de los compuestos laminados [132-133, 137]. Du y cols. [133] obtuvieron mejoras del 150 % al añadir láminas de nanocompuestos epoxi/grafeno parcialmente curadas entre las capas de fibras, debido a una mejor adhesión entre la fibra y el grafeno (Figura 1.40). La tenacidad a fractura aumentó con el contenido de grafeno, observándose un máximo al 1 % en peso.



**Figura 1.40:** Típicas curvas del  $G_{IC}$  frente al crecimiento de la grieta (a) y efecto del contenido de grafeno sobre el  $G_{IC}$  en el plateau (b) [133]

Los autores observaron por microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura (Figura 1.41), una adhesión interfacial muy diferente en presencia del grafeno. Sin nanopartícula, las fibras están muy limpias con poca o nula resina en su superficie (Figura 1.41a), indicando una débil adhesión interfacial entre la fibra y la matriz, y una baja resistencia a la propagación de la grieta. También, se observa una fractura frágil típica de la resina dentro de los haces de la FC. Sin embargo, la superficie de fractura de los laminados con el grafeno, muestra un fallo cohesivo de la matriz, con escasas trazas aisladas de FC (marcadas con óvalos azules, Figura 1.41b), las cuales pueden estar recubiertas por láminas de grafeno (flechas azules en Figura 1.41d). Estas microfotografías indican una adhesión interfacial mucho más fuerte entre la fibra de carbono y la resina epoxi.

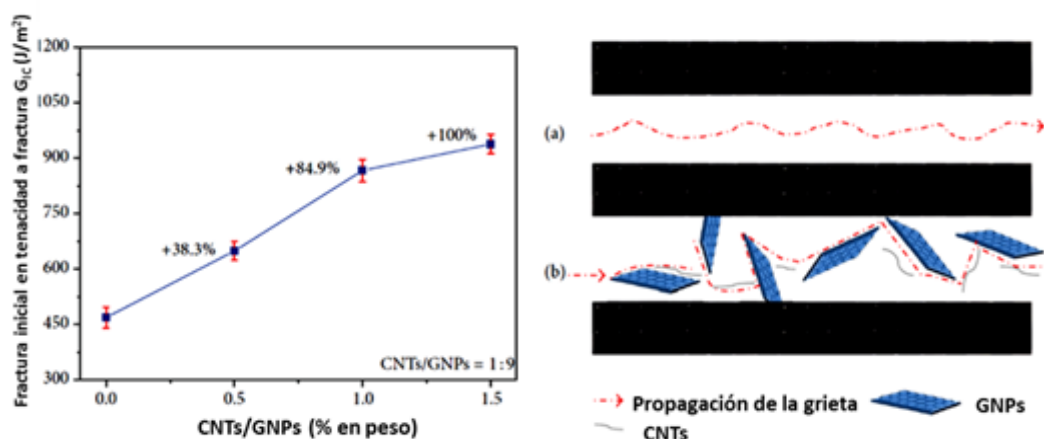


**Figura 1.41:** Morfología de la superficie de fractura Modo I del laminado sin grafeno a y b) y con 1 % en peso de capa de grafeno intercalada c y d) [133]

Wang y cols. [96] observaron un efecto sinérgico al utilizar sistemas híbridos CNTs/GNPs como refuerzos de materiales compuestos. La incorporación de un 1.5 % en peso del sistema híbrido con una relación CNTs:GNPs de 1:9, mejoró la tenacidad a fractura del material en más de un 100 % (Figura 1.42). Los autores atribuyeron esta mejora a una supresión del crecimiento de la grieta debido a la deflexión de la grieta por acción de las interacciones entre los GNPs. Los GNPs suprimen el crecimiento de



las grietas de mayor tamaño mientras los CNTs resisten la propagación de las grietas más pequeñas. Este efecto sinérgico es el responsable de la mejora notable de la tenacidad a fractura en Modo I de los laminados de FC.



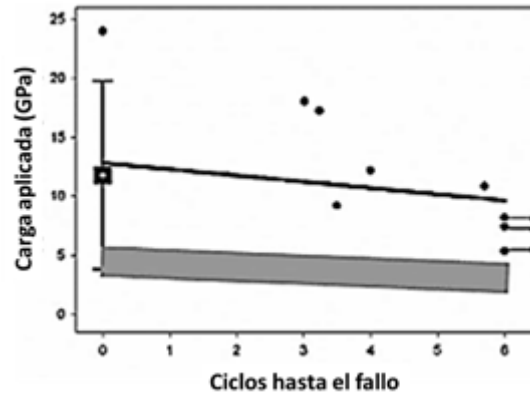
**Figura 1.42:** Tenacidad inicial a fractura,  $G_{IC}$ , de laminados CNTs/GNPs/CFRP (izquierda) y propagación de la grieta en la interfase de los laminados (derecha), a) laminado sin nanopartículas y b) con híbridos CNTs/GNPs [96]

### 1.3.4 FATIGA

Los materiales compuestos reforzados con fibra continua tienen un buen comportamiento al ser sometidos a cargas cíclicas, de ahí su amplio uso en el sector aeronáutico. No obstante, diferentes autores han estudiado mejorar su rendimiento, seguridad y fiabilidad mediante la incorporación de nanopartículas [93, 142-152].

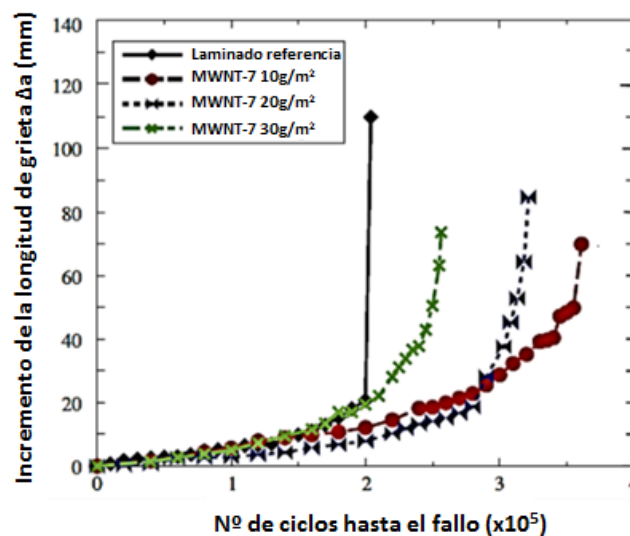
Es importante conocer los mecanismos que causan el fallo del material ya que debido a la compleja estructura de los CFRP, intervienen distintos procesos, como la desunión entre la fibra y la matriz, fracturas de la fibra o deslaminaciones [145].

Ren y cols. [146] analizaron el efecto de SWCNTs sobre el comportamiento a fatiga tensión-tensión de laminados de fibra de carbono. Incorporaron los nanotubos por un proceso de hand-lay up a concentraciones entre 0.1-0.9 % en peso. El diagrama S-N (Figura 1.43) indica que la pendiente de la curva es similar, sin embargo la tensión cíclica máxima aplicada es dos veces mayor en presencia de los CNTs.

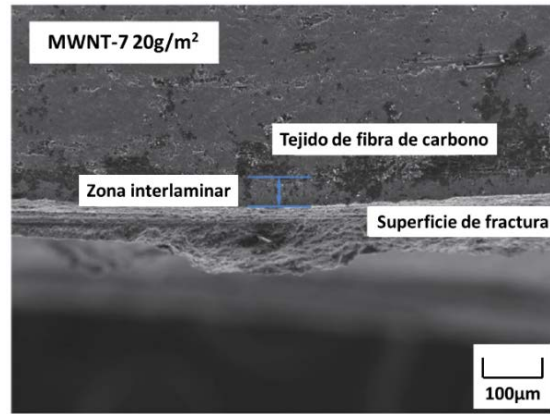


**Figura 1.43:** Los círculos son datos obtenidos de este estudio. La región rectangular gris cubre la mayoría de los datos S-N para CFRP unidireccionales [146]

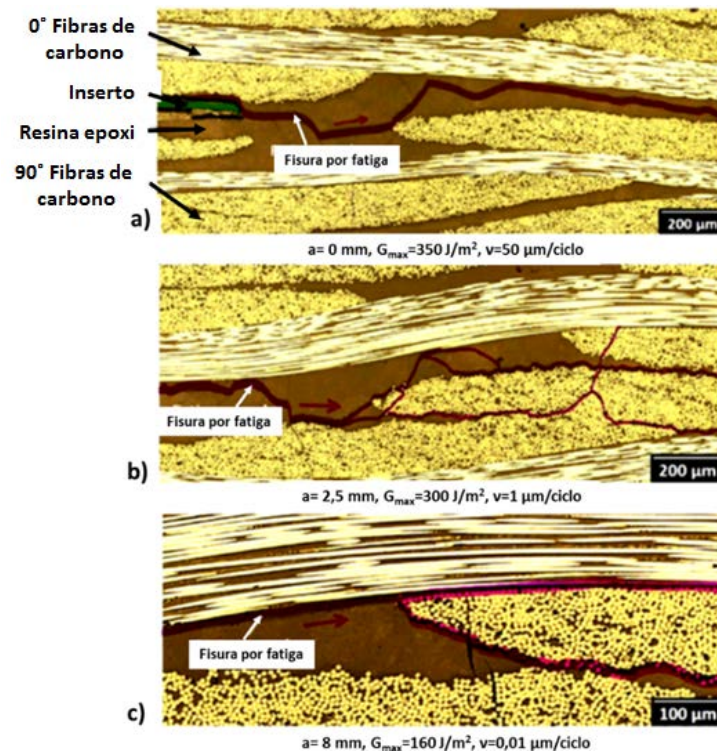
Arai y cols. [147] observaron que la adición de CNTs mejoraba el crecimiento de la grieta por fatiga de laminados de FC preparados por VARTM (Figura 1.44). Los laminados sin CNTs presentaban una fractura frágil a aproximadamente  $2 \times 10^5$  ciclos, con una longitud de grieta de apenas  $\Delta a = 20$  mm, mientras que los materiales reforzados con CNTs mostraban un comportamiento más dúctil (Figura 1.45), aumentando el número de ciclos en 1.5 veces y una longitud de grieta de  $\Delta a = 60$ -80 mm. Los MCJ absorben más cantidad de energía ( $1000 \text{ J/m}^2$  frente a  $300 \text{ J/m}^2$  del material sin reforzar).



**Figura 1.44:** Relación entre el crecimiento de la grieta  $\Delta a$  y los ciclos de carga [147]



**Figura 1.45:** SEM de la sección transversal en la dirección de propagación de la grieta del laminado CFRP/MWNT-7 de 20 g m<sup>-2</sup> [147]

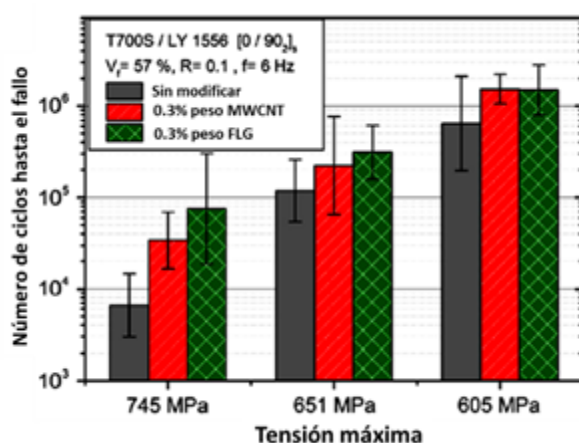


**Figura 1.46:** Propagación de la grieta de fatiga a través del plano longitudinal de la muestra: a) iniciación de la grieta; b) propagación de la grieta con ramificaciones y c) propagación de la grieta con preferencia por la rotura de la interfase fibra/resina [148]

Kadlec y cols. [148] describieron un descenso de más del 80 % en la velocidad de crecimiento de la grieta en materiales compuestos de fibra de carbono al añadir una combinación de 0.5 % en peso de CNTs y un 5 % de glicidil POSS, partícula retardante a la llama. Observaron la presencia de aglomerados de CNTs sobre la superficie de

fractura, por lo que atribuyeron esta mejora a los CNTs. Los autores estudiaron el mecanismo de propagación de las grietas a lo largo del eje longitudinal de la muestra (Figura 1.46). La grieta se inicia por el inserto con una preferencia por la rotura de la fibra a una velocidad de  $50 \mu\text{m}/\text{ciclo}$  (Figura 1.46a). Durante la propagación de la grieta (Figura 1.46b), la grieta se ramifica tanto en la resina como en la interfase con una velocidad de  $1 \mu\text{m}/\text{ciclo}$ . El retraso de la velocidad se debe a que la grieta cambia la interfase desde  $0/90$  a  $90/90$ . La Figura 1.46c muestra una velocidad lenta de  $0.01 \mu\text{m}/\text{ciclo}$  con una preferencia por la rotura de la interfase fibra/resina.

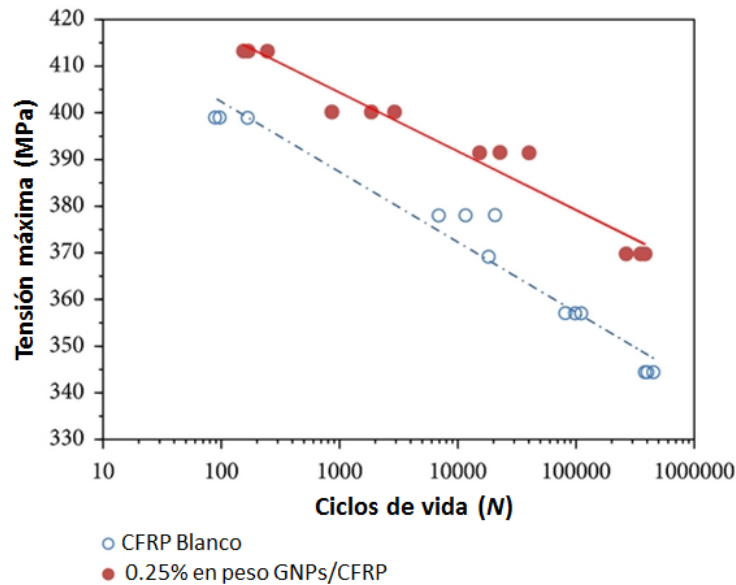
Knoll y cols. [93] compararon el efecto de los CNTs y el grafeno sobre el comportamiento a fatiga de laminados de fibra de carbono. El mayor efecto de las nanopartículas se aprecia en el nivel de carga más alto, 745 MPa (que corresponde a un 80 % de la carga máxima), en el cual la vida media a fatiga aumenta de  $6.61 \cdot 10^3$  ciclos para el CFRP sin reforzar a  $3.40 \cdot 10^4$  y  $7.55 \cdot 10^4$  ciclos para los CFRP con MWCNT y grafenos, respectivamente (Figura 1.47). El mejor comportamiento del grafeno se atribuye a su mayor superficie específica y a la posibilidad de separar sus láminas por tensiones transversales, aumentando su capacidad de absorber energía [149-150].



**Figura 1.47:** Efecto de los MWCNTs y grafeno en la vida a fatiga de los CFRP [93]

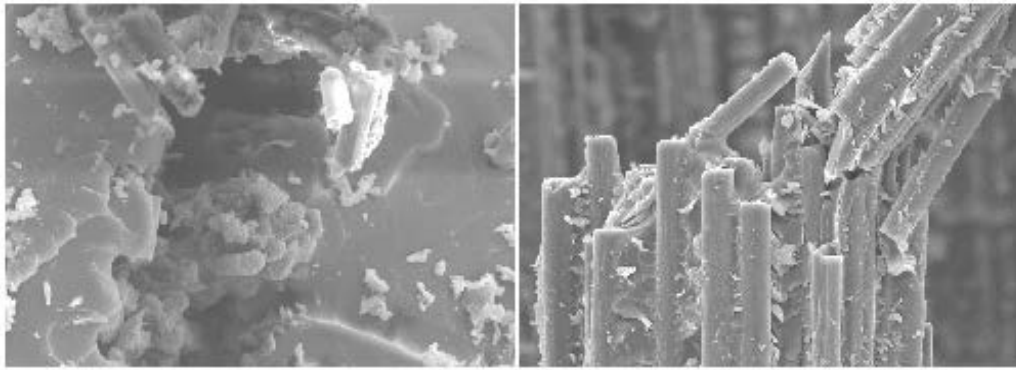
Shen y cols. [151] obtuvieron resultados similares, con aumentos en la durabilidad de los laminados entre 15.3 y 37.07 veces con la incorporación de un 0.25 % en peso de GNPs (Figura 1.48). Además, la pendiente de las curvas de los laminados sin reforzar

son más pronunciadas, indicando que la vida a fatiga es más sensible a los niveles de esfuerzo aplicados que en los laminados reforzados, debido a que la fractura ocurre antes a todos los esfuerzos cíclicos.



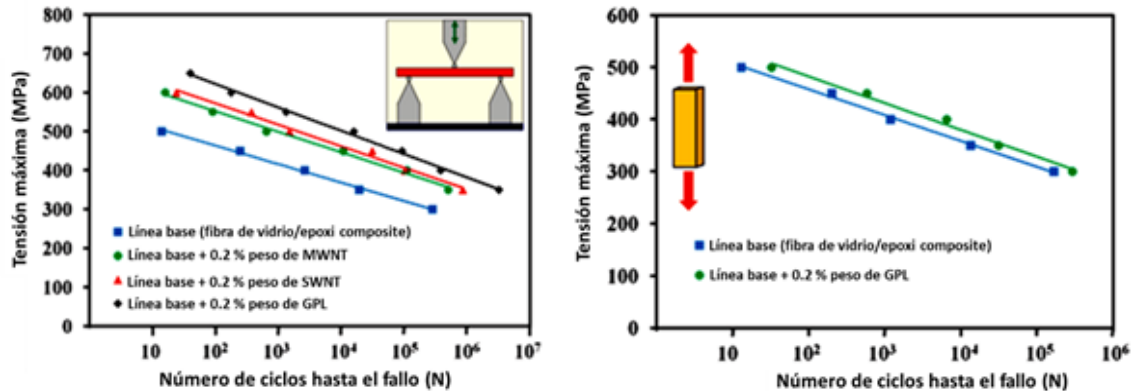
**Figura 1.48:** Curvas S-N de los laminados CFRP con y sin 0.25 % en peso de GNPs [151]

El análisis por SEM de las superficies de fractura después del fallo por fatiga, puso de manifiesto que las fracturas son inicialmente producidas por la deslaminación entre la fibra y la resina, que conduce a una concentración de esfuerzos en el sitio de fractura, provocando la fractura completa del laminado. Como se aprecia en la Figura 1.49, en el laminado sin reforzar, las fibras de carbono se extraen fácilmente de la superficie de fractura indicando la débil adhesión entre la fibra y la matriz, lo que provoca que las capas de fibras se van separando al aplicar los ciclos, dando lugar a una severa deslaminación. Sin embargo, la adición de los GNPs mejora la adhesión interfacial y la unión entre las capas del laminado, evitando la formación de microgrietas durante la carga cíclica y previniendo la propagación de las grietas.



**Figura 1.49:** Micrografías de SEM de las superficies de fractura de los laminados sin reforzar (izquierda) y reforzados con grafeno (derecha) [151]

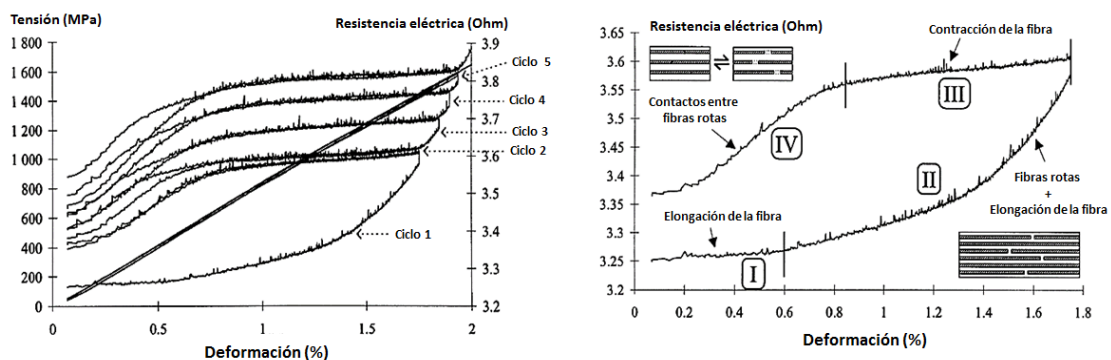
Este efecto reforzante del grafeno también se ha observado en laminados de fibra de vidrio [152]. La adición de un 0,2 % en peso de grafeno pulverizado sobre la fibra vidrio aumentó la vida a fatiga a flexión en 1200 veces y en condiciones de tracción uniaxial en 3-5 veces en comparación con el material sin reforzar (Figura 1.50).



El grafeno mostró un aumento de la vida a fatiga de 1-2 órdenes de magnitud superior respecto a los nanotubos de carbono. El análisis de ultrasonidos in-situ durante el proceso de fatiga, sugiere que la red de grafeno endurece la interfase entre la fibra y la matriz, impidiendo la deslaminación y el pandeo de las fibras de vidrio bajo presión.

### 1.3.5 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

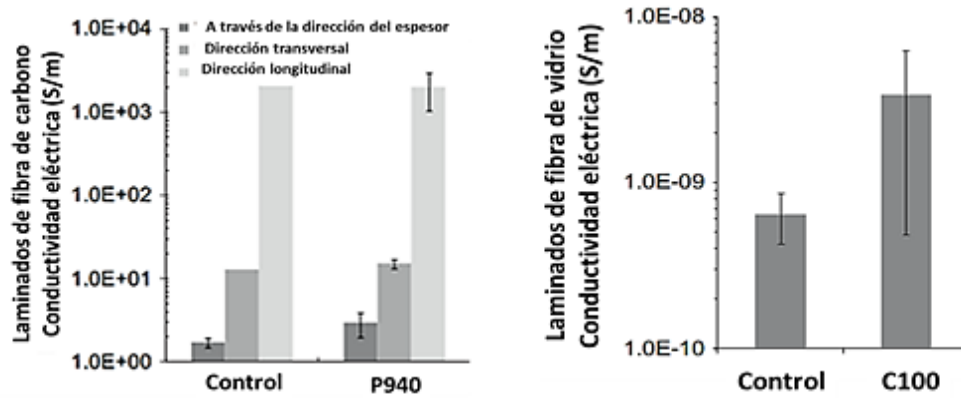
La capacidad conductora de los CFRP ha sido utilizada para la detección de daños en su estructura mediante medidas de la resistencia eléctrica [153-154]. Al someter a los laminados a ensayos cíclicos de flexión, se producían daños en la estructura que modificaban los caminos de conducción, variando los valores de la resistencia eléctrica. Estas variaciones en la resistencia les permitieron identificar los mecanismos que ocurren hasta el fallo del material (Figura 1.51).



**Figura 1.51:** Variación de la resistencia eléctrica en función de los ciclos de flexión (izquierda) y esquema de los mecanismos que tienen lugar (derecha) [153-154]

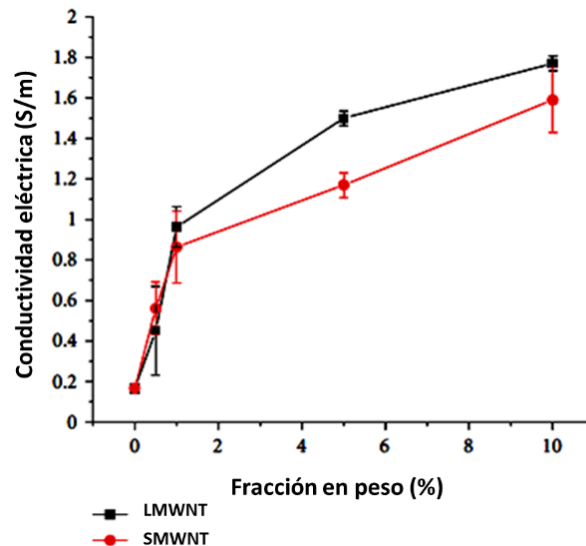
Hirano y cols. [155] observaron que los CFRPs presentan propiedades eléctricas anisotrópicas con un peor comportamiento en dirección transversal. Por ello, la mayoría de los trabajos con nanopartículas se han centrado en mejorar la conductividad del laminado en dirección transversal [49, 69, 113, 156-167]. Da Costa y cols. [156] analizaron el efecto de MWCNTs sobre la conductividad eléctrica de laminados de fibra de carbono y de vidrio preparados por RTM. Como se aprecia en la Figura 1.52, la conductividad del laminado de fibra de carbono en dirección a la fibra es 2-3 veces superior a la dirección transversal o a través del espesor. La incorporación de un 0.5 % en peso de MWCNTs P940 únicamente mejoró la conductividad en dirección a través del espesor del laminado donde áreas ricas en resina juegan un papel más importante. Por su parte, la adición de la misma cantidad de MWCNTs C100 al compuesto de fibra de vidrio, mejoró un orden de magnitud la conductividad eléctrica en dirección del espesor del compuesto.





**Figura 1.52:** Efecto de los MWCNTs en la conductividad eléctrica en las diferentes direcciones del laminado de fibra de carbono (izquierda) y de vidrio (derecha) [156]

Zimmer y cols. [157] analizaron el efecto de la longitud de los MWCNTs sobre las propiedades transporte de CFRP (Figura 1.53). La conductividad a través del espesor aumentaba gradualmente con la concentración de MWCNTs, ya que se crean más puntos de contacto favoreciendo el efecto túnel de los electrones. Los autores observaron una mayor conductividad con los MWCNTs de mayor longitud.



**Figura 1.53:** Efecto del tamaño de los MWCNTs sobre la conductividad eléctrica del compuesto laminado de fibra de carbono [157]

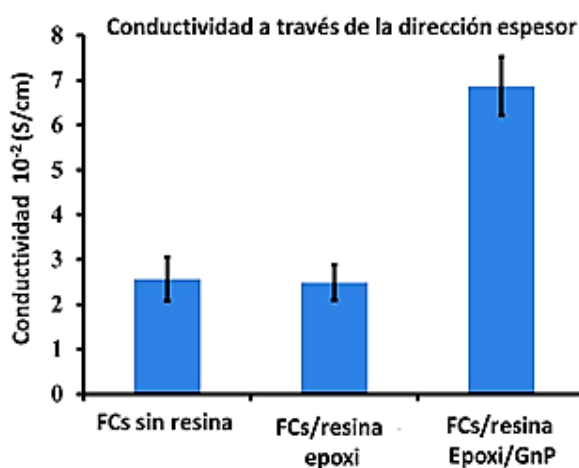


Yoo y cols [160] obtuvieron resultados similares al incorporar SWCNTs a compuestos laminados de fibra de carbono (Tabla 1.1).

**Tabla 1.1:** Efecto de los SWCNTs sobre la conductividad eléctrica de CFRP [160]

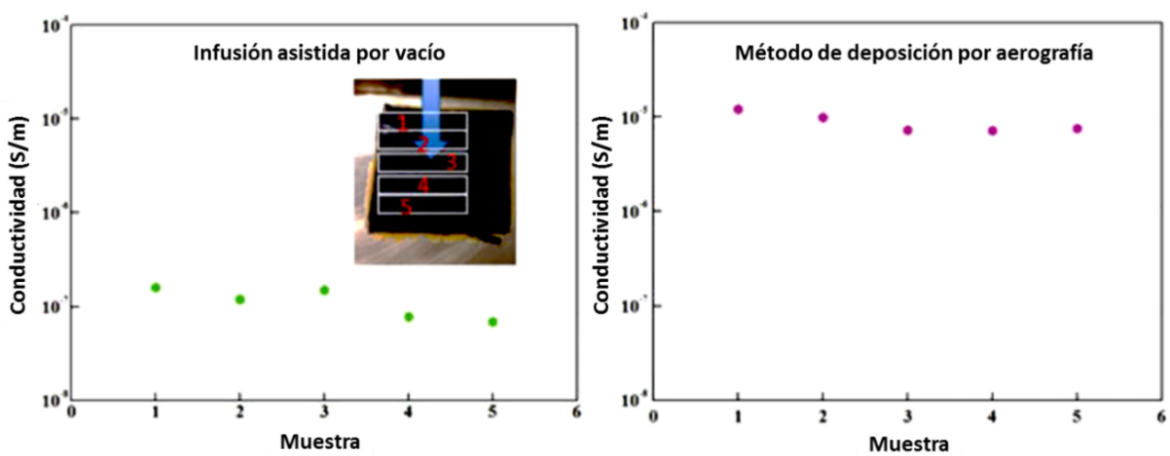
SWCNT Porcentaje en peso, %	Conductividad transversal, $S\ m^{-1}$	Conductividad longitudinal, $S\ m^{-1}$
0	0.75	14682
1.0	1.04	14499
2.0	1.83	14402

Otros autores también han demostrado el efecto positivo del grafeno sobre la conductividad eléctrica de FRP [94, 97, 113, 168-170]. Qin y cols. [97] observaron mejoras de más del 165 % de la conductividad del laminado a través del espesor, al añadir GnPs a preimpregnados de fibra de carbono mediante un proceso de hand lay-up (Figura 1.54). Las nanopartículas migran desde la superficie de las fibras y durante el proceso de compactación se crea una región de interfase entre fibras adyacentes conteniendo nanopartículas. Los GnPs percolan generando una vía conductora continua entre las fibras y las nanopartículas de un lado del compuesto al otro.



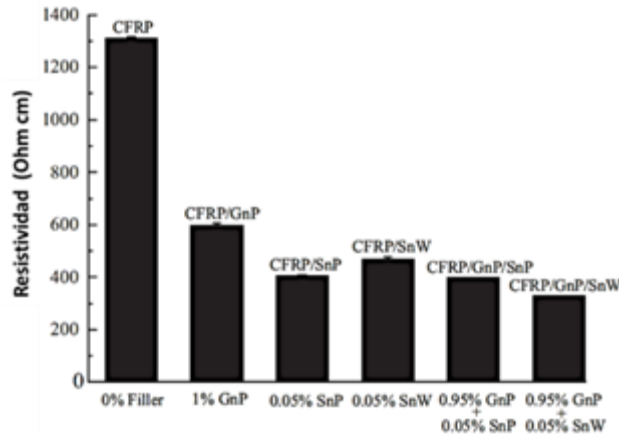
**Figura 1.54:** Efecto de GNPs sobre la conductividad a través del espesor de FRPs [97]

Li y cols. [113] analizaron la influencia del método de incorporación del grafeno sobre la conductividad de un material compuesto de fibra de vidrio. Incorporaron el grafeno por dos métodos, mezclado por calandra en la resina o modificación superficial de las fibras mediante aerografía, previo a la infusión de la resina. Los autores observaron que los laminados fabricados por ambos procesos eran muy homogéneos y que los preparados por aerografía mostraban una red de percolación eléctrica más efectiva, con una conductividad dos órdenes de magnitud superior (Figura 1.55).



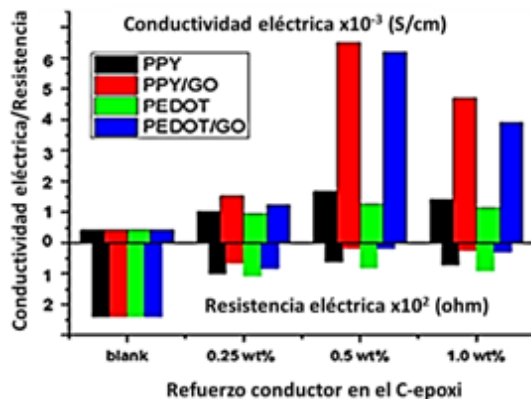
**Figura 1.55:** Efecto del método de incorporación del grafeno en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos de fibra de vidrio [113]

Otros autores han observado un efecto sinérgico al utilizar sistemas híbridos de grafeno con alúmina [168-169] o con nanopartículas de plata [94]. Kandare y cols. [94] observaron que la adición simultánea de grafeno y nanopartículas de plata disminuía aún más la resistividad eléctrica a través del espesor de los laminados de CFRP, debido a interacciones físicas entre ambas nanopartículas, que favorecían el transporte de electrones (Figura 1.56).



**Figura 1.56:** Efecto sinérgico de sistemas híbridos grafeno/nanopartículas de plata en la resistividad eléctrica a través del espesor de laminados de fibra de carbono [94]

Krushnamurty y cols. [170] estudiaron el efecto de la adición conjunta de polímeros conductores, polipirrol (PPY) y poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y óxido de grafeno (GO) sobre la conductividad eléctrica de CFRP. Los autores observaron los mejores resultados al añadir los compuestos PPY/GO y PEDOT/GO debido a una mejor adhesión interfacial que mejoraba la capacidad conductora del polímero (Figura 1.57). La mejora de la conductividad se debe a la formación de interacciones no-covalentes entre el polímero conductor y el GO, que incrementa la deslocalización de la carga y promueve el movimiento de portadores de carga.



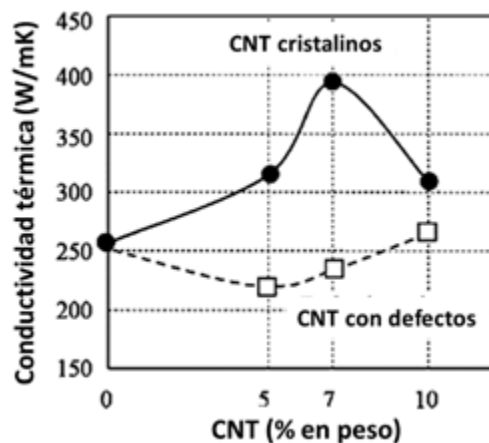
**Table 1**  
DC electrical conductivity and resistance values of the C-epoxy composites at different conductive reinforcements.

Conductive reinforcement in C-epoxy	Electrical conductivity (S/cm)	Electrical resistance (ohm)
Blank	$0.42 \times 10^{-3}$	238
0.25 wt% PPY	$1.01 \times 10^{-3}$	101
0.5 wt% PPY	$1.67 \times 10^{-3}$	60
1.0 wt% PPY	$1.42 \times 10^{-3}$	71
0.25 wt% PPY/GO	$1.53 \times 10^{-3}$	66
0.5 wt% PPY/GO	$6.5 \times 10^{-3}$	17
1.0 wt% PPY/GO	$4.7 \times 10^{-3}$	24
0.25 wt% PEDOT	$0.94 \times 10^{-3}$	108
0.5 wt% PEDOT	$1.26 \times 10^{-3}$	82
1.0 wt% PEDOT	$1.13 \times 10^{-3}$	91
0.25 wt% PEDOT/GO	$1.23 \times 10^{-3}$	83
0.5 wt% PEDOT/GO	$6.2 \times 10^{-3}$	19
1.0 wt% PEDOT/GO	$3.9 \times 10^{-3}$	29

**Figura 1.57:** Efecto del GO recubierto de polímero conductor sobre la conductividad eléctrica de CFRP [170]

### 1.3.6 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La miniaturización de los dispositivos electrónicos hace necesario el desarrollo de materiales con una alta capacidad de disipación de calor y un bajo coeficiente de expansión térmica. Numerosos estudios han analizado el efecto de las nanopartículas de carbono sobre la conductividad térmica de CFRPs [171]. Kim y cols. [171] observaron que la adición de un 7 % en peso de nanotubos altamente cristalinos (tratados a 2500 °C) mejoró la conductividad térmica de 250 a 396 W/mK de un material compuesto de fibra de carbono y resina fenólica (Figura 1.58). Sin embargo, los CNTs sin tratar térmicamente disminuían la conductividad térmica del laminado debido a la presencia de defectos estructurales intrínsecos en los nanotubos, que dificultan la propagación de los fonones.

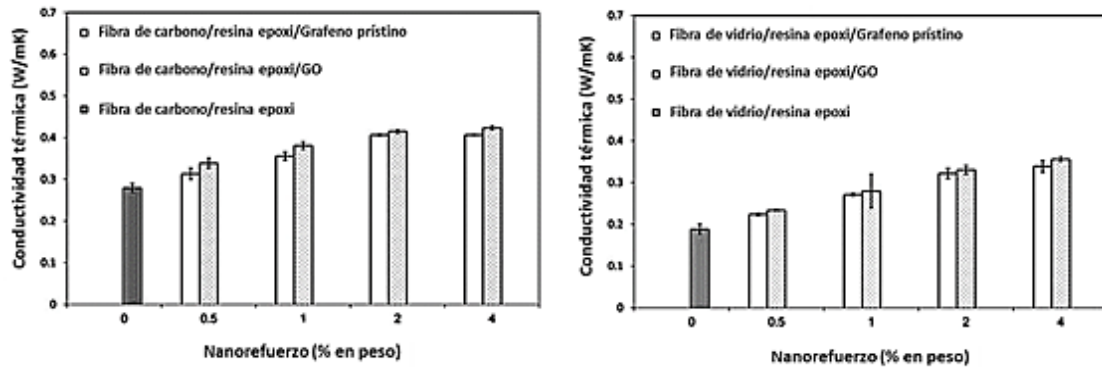


**Figura 1.58:** Conductividad térmica en función del porcentaje de CNT cristalinos [171]

Wang y cols. [172] obtuvieron resultados similares al incorporar MWCNTs en compuestos de fibra de vidrio y poliéster insaturado. La conductividad térmica del laminado aumenta progresivamente con la fracción en volumen de MWCNTs, observándose aumentos del 150 % con un 3 % en volumen de MWCNTs.

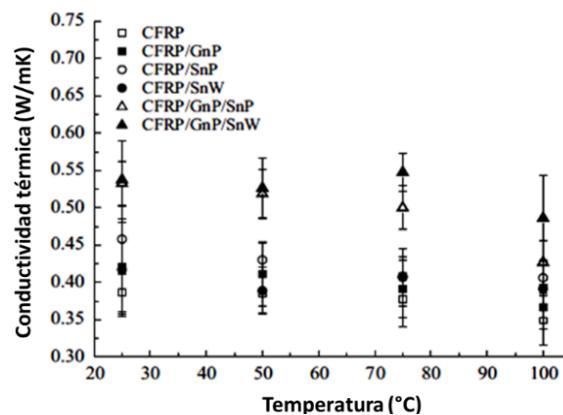
Al igual que los nanotubos de carbono, el grafeno también tiene un efecto positivo en la conductividad térmica de los FRPs. Zhang y cols. [173] observaron que la adición de

un 4 % de grafeno y óxido de grafeno mejoraba la conductividad térmica del FRP tanto de fibra de carbono como de vidrio, en más de un 80 % (Figura 1.59)



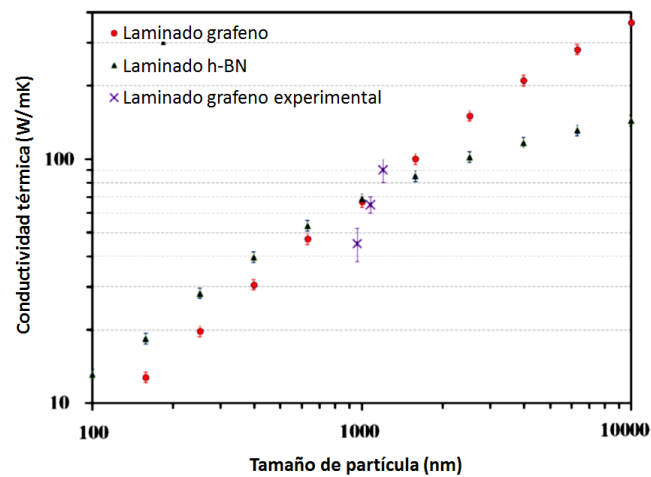
**Figura 1.59:** Conductividad térmica de compuestos de fibra de carbono (izquierda) y fibra de vidrio (derecha) a diferentes concentraciones de grafeno y GO [173]

Al igual que sucedía en la conductividad eléctrica, se ha observado un efecto sinérgico en sistemas híbridos grafeno/nanopartículas de plata sobre la conductividad térmica de los CFRPs [94]. Como se aprecia en la Figura 1.60, la incorporación de un 1 % en volumen de grafeno mejoró la conductividad térmica a través del espesor del laminado en un 9 %, mientras que la adición simultánea de un 0,05 % en volumen de nanopartículas de plata mejoró la conductividad térmica en más de un 40 %.



**Figura 1.60:** Conductividad térmica de laminados de CFRP con y sin nanoreforzamientos [94]

También se ha observado que el tamaño de la partícula tiene un efecto significativo sobre las propiedades transporte del material [174]. La conductividad térmica de los materiales compuestos laminados aumenta progresivamente con el tamaño de la partícula, debido a un aumento del área de contacto que facilita la transferencia de calor (Figura 1.61).



**Figura 1.61:** Conductividad térmica en función del tamaño de partícula [174]

# **CAPÍTULO 2.**

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

### **DEL GRAFENO**

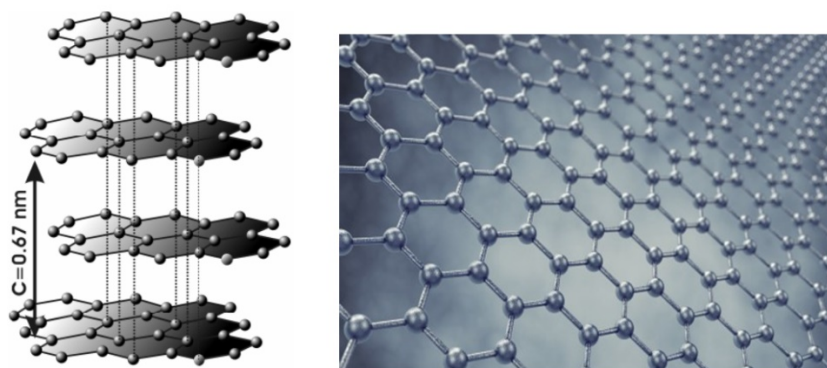
Esta parte del trabajo se ha hecho en colaboración con el grupo de Materiales Compuestos del Instituto Nacional del Carbon, INCAR-CSIC, y los resultados se publicaron previamente en Carbon, 65, 156-164 (2013)





## 2.1 INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de Geim y Novoselov en 2004, en el que fueron capaces de aislar láminas individuales de grafeno utilizando la técnica de exfoliación mecánica conocida como “*Scotch Tape*” [175], y por el que recibieron el Premio Nobel en Física en 2010, el grafeno ha despertado un enorme interés hasta llegar a denominarse como la nueva tecnología del Siglo XXI. El grafeno consiste en una lámina plana bidimensional de átomos de carbono con hibridación  $Csp^2$  dispuestos en una estructura tipo panal de abeja por su configuración atómica hexagonal, con un espesor correspondiente a un solo átomo de carbono [176] (Figura 2.1).



**Figura 2.1:** Representación estructural del grafeno

Gracias a esta estructura, las láminas de grafeno individuales en un estado ideal (libre de defectos) presentan propiedades físicas sobresalientes, tales como alta conductividad térmica (5000 W/mK) [177], conductividad eléctrica superior a los 6000  $S\ cm^{-1}$  [178], y excelentes propiedades mecánicas con un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia máxima de 130 GPa [81]. El grafeno exhibe un gran área superficial específica (límite teórico:  $2630\ m^2\ g^{-1}$ ), es tan ligero como la fibra de carbono pero más flexible, es permeable a gases, y es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo atraviesa. Además, el grafeno tiene un gap de energía nulo, lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y un semiconductor [81, 177, 179-181].

Por todo ello, se considera al grafeno como un material potencial para su uso en un amplio abanico de aplicaciones, donde sin duda, una de las más importantes es el desarrollo de materiales compuestos avanzados [182-183]. No obstante, para que esto sea una realidad, es necesario desarrollar métodos de producción económicos, escalables a nivel industrial y que permitan obtener grafenos de alta calidad.

Hasta el momento, los métodos más usados para sintetizar el grafeno, son la exfoliación micromecánica del grafito [175], la exfoliación en fase líquida [179, 184], el crecimiento epitaxial [185], la deposición química en fase de vapor (CVD) [186-187] y la reducción/exfoliación del óxido de grafito [188-189]. Entre estos métodos, la oxidación del grafito natural y la posterior reducción del óxido han sido ampliamente estudiadas, debido a su simplicidad, bajo coste y su fácil escalado a nivel industrial. Este método consiste en la oxidación del grafito con ácidos concentrados y agentes oxidantes para generar el óxido de grafito (GO). La reducción o exfoliación del GO se puede llevar a cabo mediante un proceso químico o térmico. En la reducción química, los agentes reductores comúnmente utilizados son la hidracina [190], la hidroquinona [191] o el borohidruro de sodio [192]. Por su parte, la reducción térmica se basa en la rápida exfoliación del GO seco a altas temperaturas (en general, alrededor de los 1000 °C) y bajo una atmósfera de gas inerte [193-194]. El grafeno así obtenido, se llama comúnmente óxido de grafito térmicamente reducido (TRGO), que será la nomenclatura utilizada a lo largo de esta memoria.

La reducción térmica tiene muchas ventajas sobre la reducción química ya que favorece la recuperación de la estructura 2D del grafito de partida a través de la eliminación de los grupos funcionales oxigenados. Es un método más sencillo y más fácil de realizar, ya que ambos procesos, de exfoliación y reducción del óxido de grafito ocurren simultáneamente. Este proceso no requiere el uso de líquidos [193], lo cual es una ventaja para algunas aplicaciones, como por ejemplo, para electrodos en litio [191] o baterías de vanadio [193, 195], que requieren grafeno seco. Además, es un método de producción excelente para la preparación de materiales compuestos poliméricos, ya que permite obtener material grafénico en grandes cantidades y con buenas características de conductividad térmica, ideal para para la preparación de

materiales con buenas propiedades de disipación de calor [196]. Este método de síntesis permite retener grupos funcionales en la estructura del grafeno que facilitan su interacción con la matriz polimérica.

Es importante destacar que se puede llegar a controlar la cantidad, tipo y localización de los grupos funcionales en la estructura del grafeno en función de las condiciones de preparación, lo cual influirá sobre la reactividad de estos materiales. Por ejemplo, dependiendo de la cantidad y localización de estos grupos, el GO exhibirá un comportamiento diferente tanto si se emplea directamente para una aplicación específica (catálisis) o cuando se somete a una posterior reducción térmica [197-202]. Los grupos carbonilos, hidroxilos y epoxi localizados sobre el plano basal (en el interior de la lámina), son los más reactivos a la reducción térmica, mientras que los grupos hidroxilos y epoxi localizados en el borde son menos reactivos [203]. Por otro lado, el tamaño y la forma de las láminas de grafeno se pueden controlar variando la estructura cristalina del grafito de partida [203] y las condiciones de exfoliación del óxido de grafito [193].

Hoy en día, los métodos más utilizados para la preparación del óxido de grafito (GO) son el método de Hummers [204] y el método de Brodie [200]. Estos métodos difieren tanto en el medio ácido (ácido nítrico o sulfúrico) como en el tipo de sal utilizada (clorato de potasio o permanganato de potasio). Generalmente, el grado de oxidación alcanzado suele ser mayor por el método de Hummers. Una reciente publicación evaluó las transformaciones estructurales del GO preparadas por ambos métodos usando solvatación/hidratación [205]. El comportamiento de solvatación/hidratación de los GOs obtenidos por los métodos de Brodie (GO-B) y de Hummers (GO-H) dio lugar a un hinchamiento cristalino y osmótico, respectivamente. Este comportamiento se asocia a la presencia de grupos C-OH en el GO-B y grupos C=O en el GO-H. Además, los autores analizaron el proceso de exfoliación térmica de ambos productos, y observaron un menor grado de expansión en el óxido de grafito preparado por el método de Hummers.

Sin embargo, hasta nuestro conocimiento, no se han llevado a cabo estudios sobre el efecto de ambos métodos de oxidación y de las condiciones de exfoliación térmica del

óxido de grafito en la reconstrucción de la estructura  $Csp^2$ , lo cual está directamente relacionado con ciertas propiedades del material resultante, como su conductividad térmica y eléctrica. Por ello, el objetivo de este capítulo es analizar el efecto del método de oxidación y las condiciones del proceso de exfoliación térmica del óxido de grafito sobre la estructura, funcionalidad y tamaño de lámina del TRGO obtenido. Para ello, el TRGO se sintetizó a partir de grafito natural utilizando dos métodos de oxidación, método de Hummers y Brodie y el óxido de grafito obtenido se exfolió térmicamente a tres temperaturas: 700, 1000 y 2000 °C.

## 2.2 PARTE EXPERIMENTAL

Como grafito natural se utilizó un polvo comercial suministrado por Sigma Aldrich (grado universal, 200 mesh, 99,9995%) con un contenido de carbono del 99.9 % en peso, como se determinó por análisis termogravimétrico. Las características del grafito natural se indican en la Tabla 2.1:

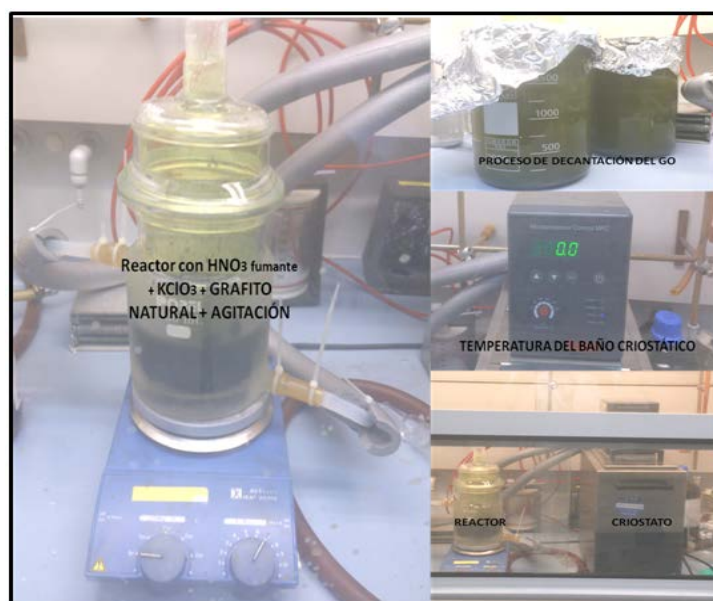
**Tabla 2.1.** *Características del grafito natural comercial*

TGA contenido cenizas, %	Análisis elemental porcentaje carbono, %	Raman			Rayos X			
		$I_D/I_G$	$W_D$ , $cm^{-1}$	$W_G$ , $cm^{-1}$	$2\theta$	$d_{002}$ , nm	$L_c$ , nm	$L_a$ , nm
0.0	99.9	0.10	1349	1579	26.5	0.336	59.49	82.80

## 2.2.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFITO

### 2.2.1.1 Método de Brodie

La oxidación del grafito por este método se llevó a cabo según los siguientes pasos [200]: Se añadió ácido nítrico fumante (200 ml) a un matraz con una camisa de refrigeración y se enfrió a 0 °C en un baño criostático. Se añadió el polvo de grafito natural (10 g) en agitación para evitar la formación de aglomerados. A continuación, se añadió lentamente el clorato potásico (80 g) durante 1 h, con el fin de evitar aumentos bruscos de temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, y se mantuvo la mezcla de reacción en agitación durante 21 h a 0 °C (Figura 2.2). Es necesario tener una extrema precaución al añadir el clorato de potasio ya que pueden producirse explosiones [182]. Una vez que la reacción ha finalizado, la mezcla se diluyó en agua destilada y se dejó decantar el óxido de grafito (GO) obtenido para posteriormente, filtrarlo bajo vacío utilizando una membrana de PTFE, proceso que se repitió hasta que el filtrado alcanzó un pH neutro. El GO obtenido se seca y se almacena en un horno de vacío a 50 °C hasta su uso. El GO así obtenido se denomina GO-Brodie (GO-B).



**Figura 2.2:** Montaje para la síntesis del GO por el método de Brodie

### 2.2.1.2 Método de Hummers modificado

El óxido de grafito también se preparó a partir del grafito natural utilizando el método de Hummers modificado [206]. Este método emplea el uso de los reactivos de Hummers con la adición de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KMnO}_4$ . El procedimiento consta de los siguientes pasos: Se añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (360 ml) a una mezcla de grafito (7.5 g) y  $\text{NaNO}_3$  (7.5 g), y la mezcla se enfrió a 0 °C en un baño de hielo. Posteriormente, se adicionó lentamente el  $\text{KMnO}_4$  (45 g) en pequeñas dosis para mantener la temperatura de reacción por debajo de los 20 °C. Una vez añadido, la solución se calentó a 35 °C y se agitó durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, se añadió lentamente un 3 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.5 L), lo cual produce un efecto exotérmico, aumentando bruscamente la temperatura hasta los 98 °C. La mezcla se agitó durante 30 min y, por último, se centrifugó a 3700 rpm durante 30 min, después de lo cual el sobrenadante se decantó. El material sólido que se obtiene, se lavó con 600 mL de agua y se centrifugó de nuevo, repitiéndose el proceso hasta que el pH era neutro. El GO así obtenido se denomina GO-Hummers (GO-H). El proceso de síntesis se esquematiza en la Figura 2.3.

- Los GOs preparados por este método se sintetizaron en el INCAR-CSIC

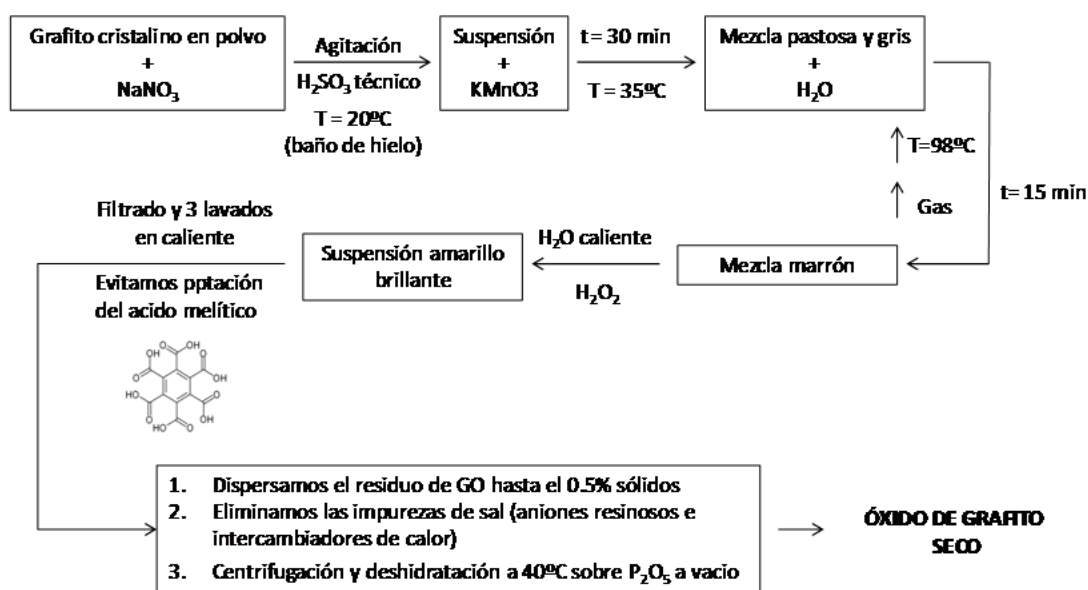


Figura 2.3: Ruta de la síntesis del óxido de grafito según el método de Hummers

### 2.2.1.3 Proceso de reducción/exfoliación térmica del GO

Una vez obtenido el GO, el siguiente paso para la obtención de las láminas de grafeno, es la reducción y exfoliación térmica de este óxido, en el que se utilizaron 3 temperaturas: 700, 1000 y 2000 °C.

Los tratamientos térmicos a 700 y 1000 °C se realizaron en un horno tubular horizontal con una camisa cerámica en la que se introduce un recipiente de cuarzo, donde se coloca el óxido de grafito en atmósfera inerte de argón (Figura 2.4) [207]. La reducción se llevó a cabo siguiendo el siguiente protocolo de trabajo: se introducen cada vez 0.3 g de GO en el horno y se calienta a 5 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de argón (100 ml min<sup>-1</sup>), hasta alcanzar la temperatura deseada, y se mantiene a esa temperatura durante 1 h. Para exfoliar el GO a 2000 °C, las muestras primero se reducen térmicamente a 700 °C en un horno tubular y posteriormente, se calientan hasta 2000 °C en un horno de grafitización (Pyrox VI 150/125) bajo una atmósfera de argón (3 L min<sup>-1</sup>) a una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 800 °C y, después a 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 2000 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 1 hora.



**Figura 2.4:** *Horno tubular usado en la reducción térmica del GO*

Las muestras así obtenidas, se denominan como TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 y TRGB-2000, donde H y B se refieren al método de oxidación (H: Hummers y B: Brodie) y 700, 1000 y 2000 °C, son las temperaturas usadas en la reacción de exfoliación térmica del GO.

### 2.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS TRGOS

Se determinó la temperatura de exfoliación de los GOs mediante tratamiento térmico en un dispositivo de desorción a temperatura programada (TPD). Es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de superficies sólidas y se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción al aumentar la temperatura. Los GOs se sometieron a un calentamiento controlado en atmósfera de helio para cuantificar la cantidad de CO y CO<sub>2</sub> desorbido al descomponerse los grupos funcionales con la temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro de masas Omnistar TM-Pfeiffer Vacuum. Aproximadamente 25 mg del GO se colocan en el interior de un reactor de cuarzo en forma de "U" y se aplica un calentamiento progresivo en atmósfera de Helio en un horno, 50 mL min<sup>-1</sup>, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Inicialmente, se comienza a una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 50 °C, a la cual se mantiene durante 30 min para eliminar cualquier resto de humedad presente en la muestra. Posteriormente, se somete la muestra a una velocidad de calentamiento constante de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 1000 °C. La cuantificación del CO y CO<sub>2</sub> desorbidos se realizó mediante un calibrado previo con mezclas de gases de composición conocidas. Las curvas de desorción que se obtienen son el resultado de una serie de emisiones debidas a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del GO. La cuantificación de los diferentes grupos funcionales se lleva a cabo por deconvolución de las curvas empleando una corrección lineal de la línea base y una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas. El error cuadrático es inferior a 10<sup>-8</sup>.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza TA Instruments STD 2960, en el que se depositaban aproximadamente 5 mg de muestra en un crisol de platino. Se empleó una velocidad de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup>, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, bajo flujo de nitrógeno de 100 mL min<sup>-1</sup>.

El análisis elemental para determinar el contenido en carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre de las muestras se realizó en un horno LECO-TF-900 acoplado a un microanalizador LECO-CHNS-932. Los análisis se realizaron con 1 mg de muestra y los



gases se determinaron mediante pirolisis por calentamiento a 1350 °C bajo un flujo de helio de 225 mL min<sup>-1</sup>. Para determinar el contenido de oxígeno, se utilizó CuO como oxidante y el CO<sub>2</sub> resultante se evaluó por espectroscopia IR, obteniéndose de forma directa el contenido de oxígeno en la muestra. En todos los casos, el error experimental es inferior al 0.5 % del valor absoluto.

Los espectros de UV-visible de los GOs se realizaron a temperatura ambiente barriendo longitudes de onda desde 190 hasta 600 nm utilizando un espectrómetro UV-vis (UV-1800 Shimadzu). Las medidas se realizaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico sobre suspensiones acuosas de GO.

XPS es una técnica de análisis superficial que proporciona información sobre los enlaces atómicos característicos de cada elemento. Con un haz de rayos X se excitan los niveles más internos de los átomos, lo que provoca la emisión de fotoelectrones y proporciona información sobre la energía de cada nivel y la naturaleza de cada átomo emisor. Los análisis de XPS se realizaron en un equipo VG Microtech Mutilab 3000, con una fuente de emisión de rayos X de Mg-K $\alpha$  de 100 W, trabajando en condiciones de ultra alto vacío. La identificación de los grupos funcionales y su composición se evaluó por la deconvolución de los picos siguiendo una combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas [208]. Los perfiles de las energías de enlace se deconvolucionaron de la siguiente manera: estructuras no dañadas de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (284.5 eV), estructuras dañadas o carbonos con hibridación  $sp^3$  (285.5 eV, grupos funcionales C-OH (286.5 eV), C-O-C (287.7 eV) y grupos C(O)OH (288.7 eV).

El análisis por difracción de rayos X (XRD) de las muestras en polvo se realizó en un difractómetro Bruker D8 Advance. La radiación empleada corresponde a la línea K $\alpha$  del cobre ( $\lambda=0,15406$  Å) con una fuente de alimentación de 40 kV y 40 mA. El análisis se realizó en un intervalo de ángulos ( $2\theta$ ) entre 5 y 60° a etapas de 0.01° e intervalos de 6 segundos por etapa. A partir de los difractogramas, se puede determinar el tamaño cristalino a lo largo del eje  $c$  ( $L_c$ ) y la distancia interlaminar de las láminas desde la reflexión (002) de los patrones XRD de los TRGOs y la reflexión (001) para los GOs aplicando la ecuación de Scherrer [207].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde,  $\tau$  es el tamaño medio de los dominios cristalinos,  $K$  es un factor de forma adimensional, con un valor típico de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

La morfología de los materiales se analizó por diferentes técnicas microscópicas, como microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM). Las imágenes de SEM se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Quantan FEG 650, FEI) operando a 5 kV. Las observaciones por TEM se realizaron en un JEOL 2000 EXII operando a 160 kV. Las suspensiones de GOs y TRGOs se depositaron sobre un porta de cobre usando el método de drop cast. El tamaño y la altura de las láminas de GOs y TRGOs se analizaron mediante las imágenes y perfiles obtenidos por AFM, al depositar una gota de la suspensión de las nanopartículas sobre una superficie de mica. Las imágenes se tomaron en un microscopio de fuerza atómica (Cervantes Nanotec Electrónica TM) en condiciones ambientales. Para detectar las imágenes, se utilizaron puntas con una fuerza constante,  $k = 40$  N/m y una frecuencia de resonancia de  $f = 300$  kHz. Para el tratamiento de datos, el control del microscopio y la adquisición de las imágenes se utilizó el software WSxM.

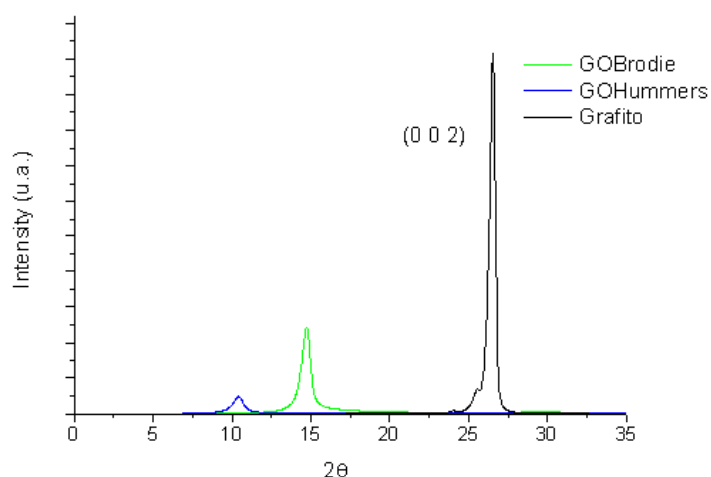
La espectroscopia Raman se realizó con una microsonda confocal Raman Renishaw 2000 (Renishaw Instruments), usando una fuente de rayo láser de ion argón de 514.5 nm. Los espectros se registraron desde 750 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

La superficie específica de las nanopartículas se determinó desde las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K usando la ecuación BET. Estos análisis se realizaron en un equipo ASAP 2020 Micromeritics usando alrededor de 100 mg de muestra para cada experimento. Antes de cada experimento, las muestras se desgasificaron a 350 °C durante 3 horas bajo vacío (presión por debajo de los  $10^{-3}$  Pa).

### 2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante difracción de Rayos X, se comprobó que el grafito de partida se oxidaba completamente. El grafito tiene un pico cristalino intenso a  $26.5^\circ$  correspondiente al plano (002), el cual se desplaza al oxidarse a ángulos menores,  $2\theta = 9.8^\circ$  y  $14.8^\circ$  para el GO-H y GO-B, respectivamente (Figura 2.5).

Mediante la aplicación de la ley de Bragg ( $n\lambda_w = 2d \sin(\theta)$ ), se observó que la distancia interlamilar del grafito natural, aproximadamente de 0.336 nm, aumentaba por el proceso de oxidación debido a la intercalación de agua y grupos funcionales oxigenados. Este aumento es mayor mediante el proceso de oxidación de Hummers llegando a una distancia de 0.846 nm, mientras que por el método de Brodie se alcanza un valor de 0.610 nm.

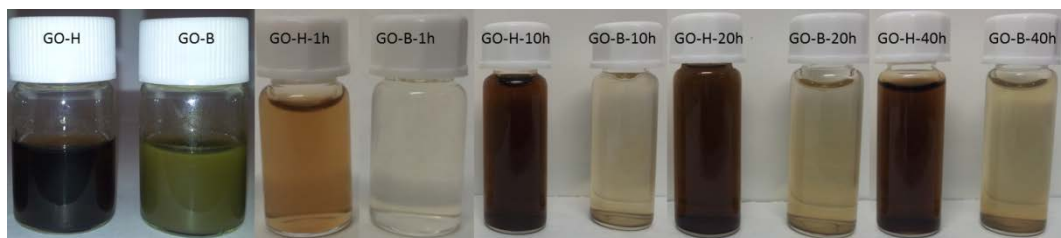


**Figura 2.5:** Espectros XRD del grafito natural y GOs

La mayor separación de las láminas observadas por el método de Hummers se debe a una reacción de oxidación más intensa, como también se demostró por análisis elemental, en el que el GO-H contiene un 47,8 % de oxígeno frente a tan solo un 28,2 % del GO-B. Por su parte, en el GO-H se observa la presencia de una pequeña cantidad

de azufre (alrededor de un 2 % en peso) probablemente unido a oxígeno formando organosulfato, debido al tratamiento con ácido sulfúrico.

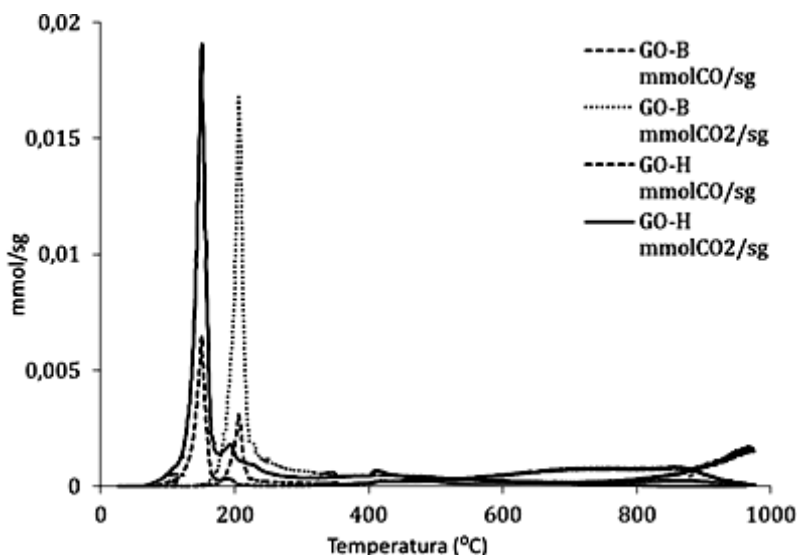
Estas diferencias estructurales y de composición se evidencian macroscópicamente por el color de sus suspensiones coloidales en agua (Figura 2.6). El GO-H es de color amarillo-marrón mientras que el GO-B es de color verde-marrón. Las suspensiones se prepararon sonicando los GOs a diferentes tiempos, entre 1 y 40 horas. Después, las suspensiones se centrifugaron a 3700 rpm durante 30 minutos, y el sobrenadante se filtra sobre celulosa, eliminándose el sólido.



**Figura 2.6:** *Suspensiones coloidales en agua del GO-H y GO-B sin sonicar y a diferentes tiempos de sonicación entre 1 y 40 horas*

También se observó que el GO-H se exfolia más fácilmente que el GO-B (Figura 2.7). Los GOs se trataron térmicamente en un dispositivo de desorción programada por temperatura (TPD) en el que se determinan las moléculas desorbidas desde la superficie al aumentar la temperatura. Esto nos permitió determinar las temperaturas de la exfoliación térmica para cada GO (cuando se produce la liberación brusca de energía de la exfoliación), mostrando una temperatura de exfoliación a 150 °C para el GO-H y de 200 °C para el GO-B, debido a la presencia de una mayor cantidad de grupos lábiles en el GO-H. Durante el proceso de calentamiento, los grupos funcionales oxigenados presentes en el GO se descomponen y producen gases que generan presión entre las láminas de grafeno adyacentes, debido a la brusca eliminación del agua intercalada y de los grupos oxigenados, en forma de CO y CO<sub>2</sub>. La exfoliación térmica del GO tiene lugar cuando la presión supera las interacciones de Van der

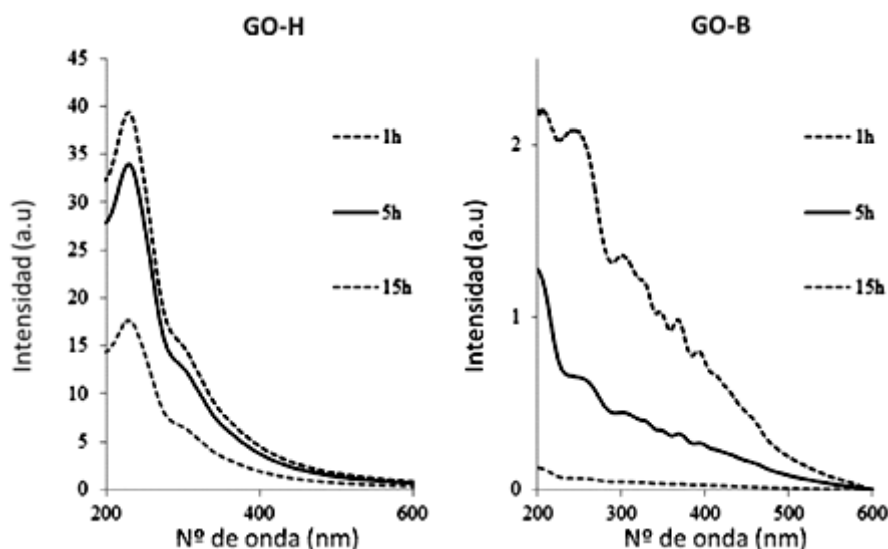
Waals entre láminas. La presión requerida para producir la exfoliación térmica del GO es mayor cuanto menor es la distancia interlaminar del GO.



**Figura 2.7:** Perfiles TPD de ambos GOs

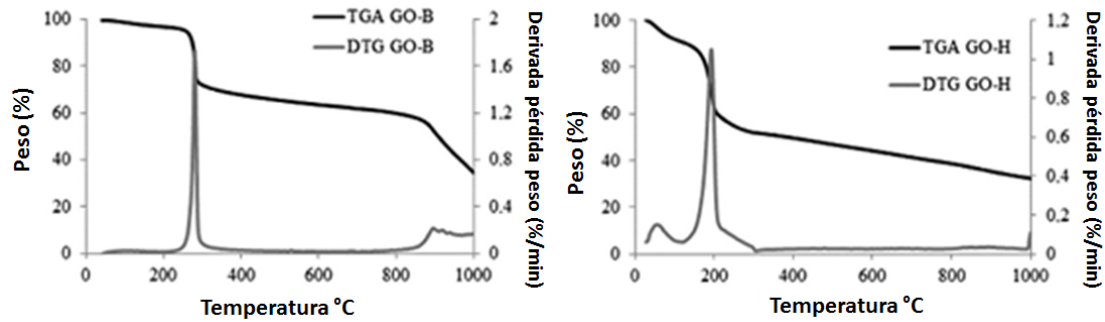
Además, la mayor facilidad de exfoliación del GO-H se observó al analizar los espectros de absorción de UV-visible de los GOs tratados en ultrasonidos a diferentes tiempos (Figura 2.8). GO-H mostraba unos espectros de absorción mucho más intensos debido a una reacción de oxidación más completa con una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados que disminuyen en gran medida las interacciones de Van der Waals [200-202, 209]. De este modo, el GO-B requiere un mínimo de 15 horas para alcanzar la exfoliación completa mientras que el GO-H se exfolia en aproximadamente 1 hora.

Además, estos espectros de absorción son muy diferentes entre ambos GOs. El GO-H exhibe los picos típicos del óxido de grafeno a 230 y 300 nm, los cuales se asignan a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de los enlaces aromáticos C-C y C-O, respectivamente (Figura 2.8), mientras que en la muestra de GO-B se observan múltiples picos poco definidos por encima de los 300 nm, típico de estructuras aromáticas policíclicas altamente condensadas.



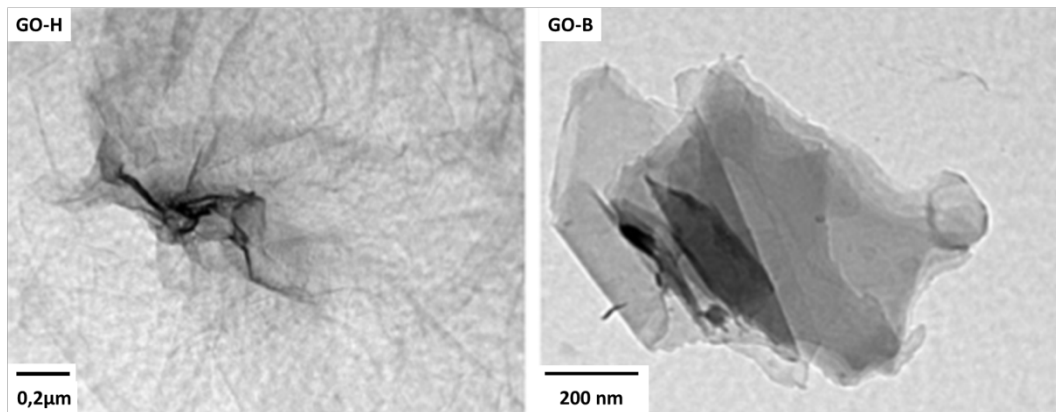
**Figura 2.8:** UV-vis de GO-H y GO-B a diferentes tiempos de sonicación (1, 5 y 15 h)

El análisis termogravimétrico de los GOs también mostró importantes diferencias estructurales (Figura 2.9). El GO-H muestra una primera caída alrededor de los 100 °C, con una pérdida en peso de un 15 %, correspondiente a la liberación de agua, seguido de una fuerte pérdida, de casi un 35 % en peso, con un máximo de pérdida a los 200 °C, debido a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados. A partir de los 300 °C, el GO pierde peso progresivamente hasta llegar a casi un 60 % a los 1000 °C. Por su parte, el GO-B tiene una primera pérdida en peso inferior al 10 % hasta los 200 °C, posteriormente, se observa una caída de aproximadamente un 30 % hasta los 300 °C, con un máximo de pérdida a los 250 °C. A partir de los 300 °C se produce una pérdida progresiva hasta los 800 °C, donde se produce una fuerte caída de alrededor de un 20 % en peso hasta los 1000 °C. Estos resultados sugieren que el GO obtenido por Brodie tiene una menor cantidad de grupos funcionales oxigenados pero estos grupos son más estables térmicamente.



**Figura 2.9:** *Análisis termogravimétrico de ambos GOs*

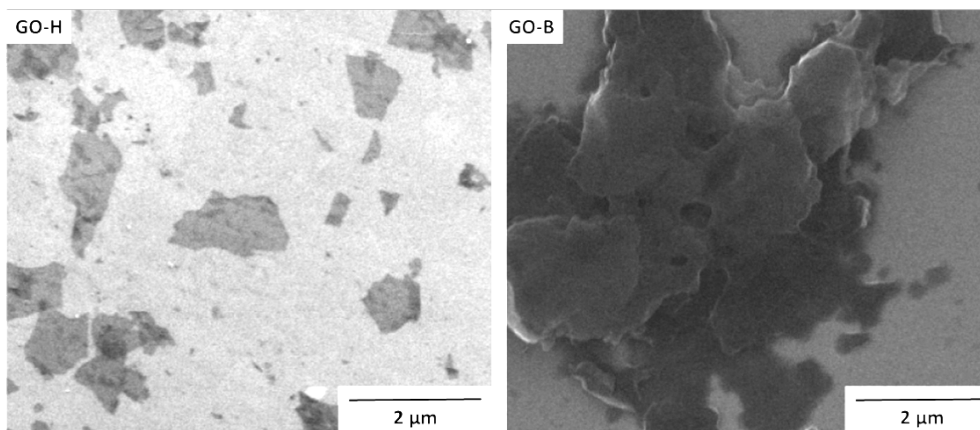
La reacción de oxidación también produce cambios morfológicos en la estructura del GO. La Figura 2.10 muestra las imágenes de TEM de ambos GOs, en el que se aprecian láminas individuales plegadas, después de dispersar el GO-H en agua y sonicarlas durante 5 horas (izquierda), mientras que en el caso del GO-B no se aprecian láminas exfoliadas para el mismo tiempo de sonicación.



**Figura 2.10:** *Imágenes de TEM del GO-H (izquierda) y GO-B (derecha) sonicadas durante 5 horas*

La mayor población de monocapas obtenidas por el método de oxidación de Hummers se puede observar claramente por las microfotografías obtenidas por SEM (Figura 2.11). Además, la oxidación por el método de Brodie genera láminas de menor tamaño debido al menor grado de exfoliación durante el tratamiento por ultrasonidos como se

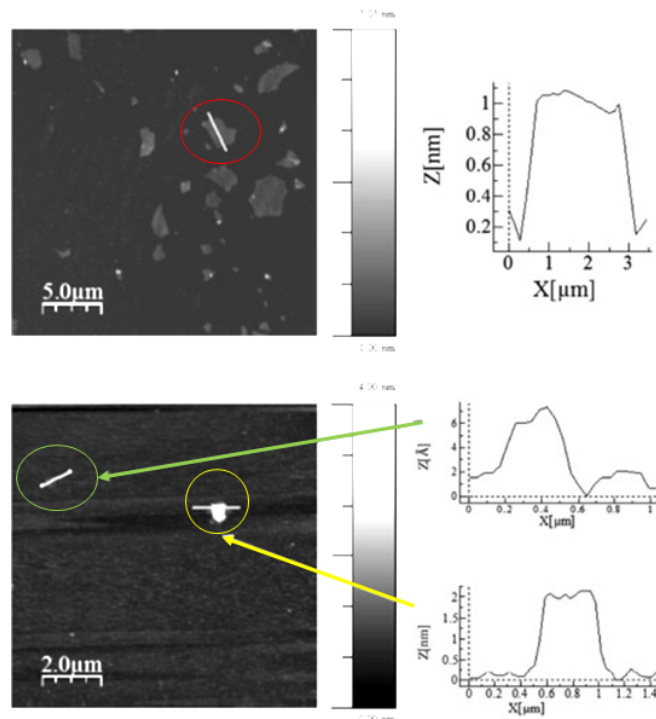
aprecia por AFM (Figura 2.12). Esto se debe seguramente a que tan solo se exfolian las láminas más pequeñas aunque también podría deberse a una ruptura de las láminas durante la exfoliación térmica.



**Figura 2.11:** *Imágenes SEM del GO-H y GO-B sonicadas durante 5 horas*

Las diferencias estructurales y morfológicas entre ambos GOs, GO-H y GO-B, van a influir en las características del óxido de grafito térmicamente reducido (TRGO) obtenido. Como se comentó en la parte experimental, los TRGOs se han preparado mediante exfoliación térmica de los GOs a tres temperaturas: 700, 1000 y 2000 °C. El tipo y la cantidad de grupos funcionales presentes en los TRGOs se determinaron mediante análisis elemental y XPS (Tabla 2.2). Como es de esperar, a medida que aumenta el tratamiento térmico disminuye la proporción de grupos oxigenados en la estructura del TRGO siendo prácticamente nula en los materiales tratados a 2000 °C.





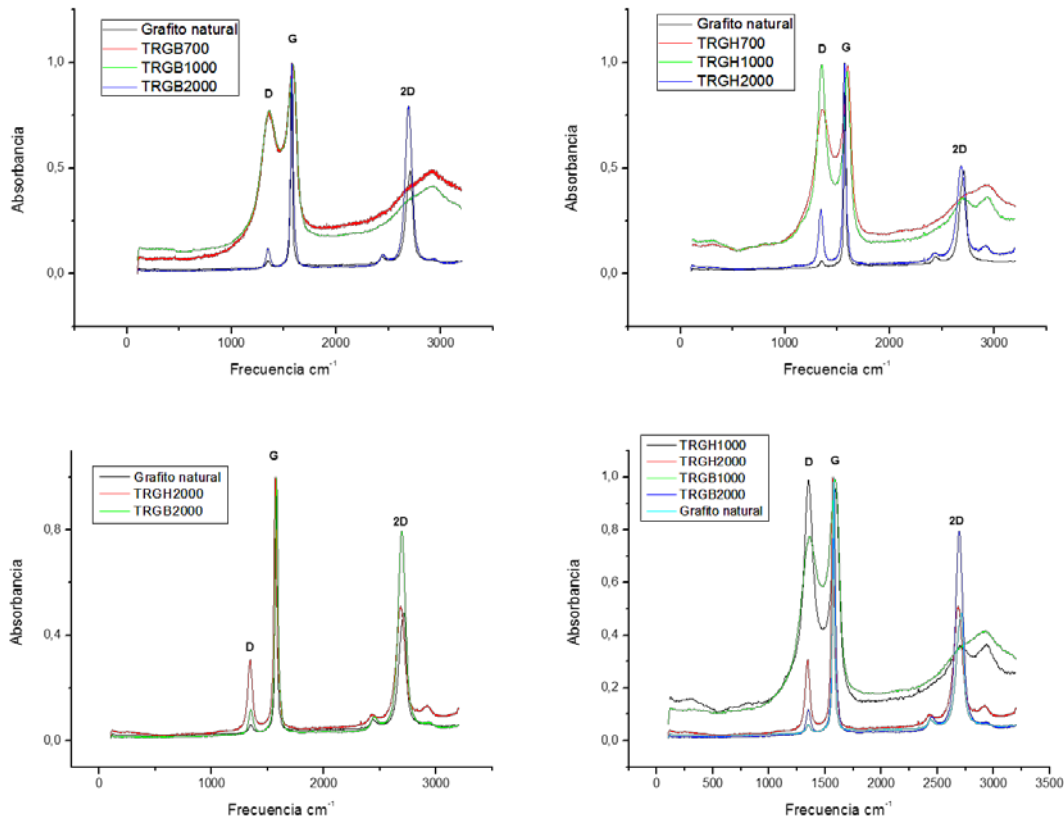
**Figura 2.12:** Imágenes AFM de GO-H sonicadas durante 2 horas (arriba) y GO-B (abajo) sonicadas durante 5 horas.

Es importante destacar que aunque la reacción de oxidación fue más eficaz con el método de Hummers (relación C/O de 1.8 en el GO-H frente a 2.9 en el GO-B), el contenido de grupos funcionales oxigenados en los TRGH-1000 y TRGH-2000 (relación C/O de 57.8 y 332.3, respectivamente) es inferior al obtenido por el método de Brodie (relación C/O de 25.3 y 37.5 para el TRGB-1000 y TRG-2000, respectivamente). Esto confirma los resultados previos obtenidos por análisis termogravimétrico, en los que se observó que el GO-H sufre una mayor reducción de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de exfoliación térmica. El GO-H tiene una mayor cantidad de todos los grupos funcionales analizados pero se eliminan más fácilmente durante el proceso de exfoliación. Así, el TRGH-1000 y TRGH-2000 contienen únicamente un 3.6 % y 1.5 % de grupos hidroxilos, respectivamente, mientras que los TRGB-1000 y TRGB-2000 muestran un 8.6 y 5.3 %, respectivamente. Además, se observó que la restauración de los átomos de carbono  $sp^2$  es mayor en los GOs obtenidos por el método de Hummers,

alcanzando un 88.9 % para los TRGH tratados a 2000 °C frente a un 81.8 % para el TRGB-2000.

Los espectros Raman de ambos GOs muestran las dos bandas características de muestras de carbono, la banda *D* a 1350 cm<sup>-1</sup> asociada a la vibración de los seis átomos del anillo, y que se atribuye a la presencia de defectos o grupos funcionales y una banda *G* intensa a 1570 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo de vibración de primer orden de los átomos de carbono con hibridación *sp*<sup>2</sup> (Figura 2.13). La relación entre la intensidad de ambas bandas,  $I_D/I_G$  proporciona información sobre la cristalinidad de los materiales y del desorden en el plano basal [207]. La banda *D* de ambos GOs es más intensa y ambas bandas, *D* y *G* son más anchas que las del grafito natural. El aumento de la intensidad de la banda *D* es debido a un aumento de los grupos funcionales y/o defectos en las láminas debido al proceso de oxidación y a una reducción de los tamaños de los anillos aromáticos [210].

Independientemente del método de oxidación utilizado, la relación  $I_D/I_G$  aumenta con el tratamiento térmico aplicado en el proceso de exfoliación hasta alcanzar un máximo para los TRG-1000 debido a una reducción del tamaño de los anillos aromáticos. Al aumentar aún más la temperatura de exfoliación, 2000 °C, la relación  $I_D/I_G$  disminuye drásticamente, alcanzándose la restauración de los enlaces *sp*<sup>2</sup> de los átomos de carbono casi por completo y aumentando notablemente el tamaño de los anillos aromáticos. Estos efectos son más marcados cuando el grafito se oxida siguiendo el método de Hummers.



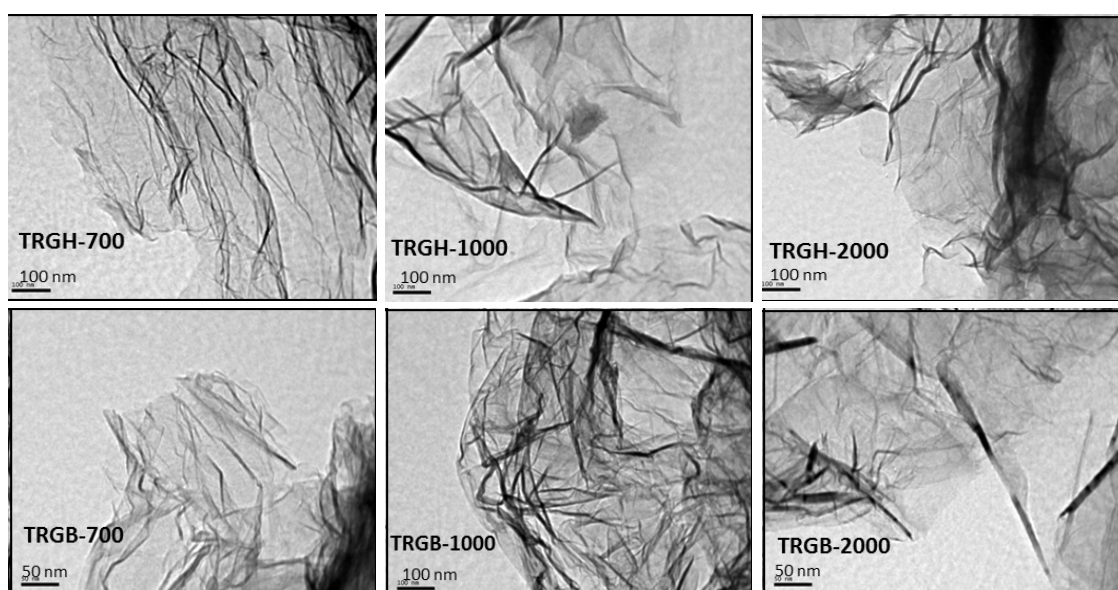
**Figura 2.13:** Espectros Raman del grafito natural y de los TRGOs estudiados

Se puede concluir que la oxidación por el método de Brodie es menos agresiva, produce un GO con menos grupos funcionales pero más estables térmicamente y por tanto, más difíciles de eliminar durante la reducción térmica. Según Bagri y cols. [203], el GO-B contiene grupos epoxi e hidroxilo conjugados, que a temperaturas moderadas favorecen la incorporación de oxígeno en el plano en forma de grupos éter o fuera del plano como grupos carbonilo. Estos grupos son altamente estables térmicamente y difíciles de eliminar, por lo que la estructura  $Csp^2$  de la red de carbono no se recupera completamente. Por el contrario, la presencia de menos grupos funcionales oxigenados conjugados en el GO-H, facilita su eliminación térmica, no se incorpora oxígeno a la red de carbono, y favorece la recuperación de los enlaces  $Csp^2$ . Esta explicación es coherente con el mayor contenido de oxígeno que permanece en la muestra GO-B incluso después del tratamiento térmico a 2000 °C, un 2.6% y con la mayor relación  $I_D/I_G$ , de 0.33 en el TRGB-2000, en comparación al 0.09 del TRGH-2000.

**Tabla 2.2:** Principales características de los GOs y TRGOs

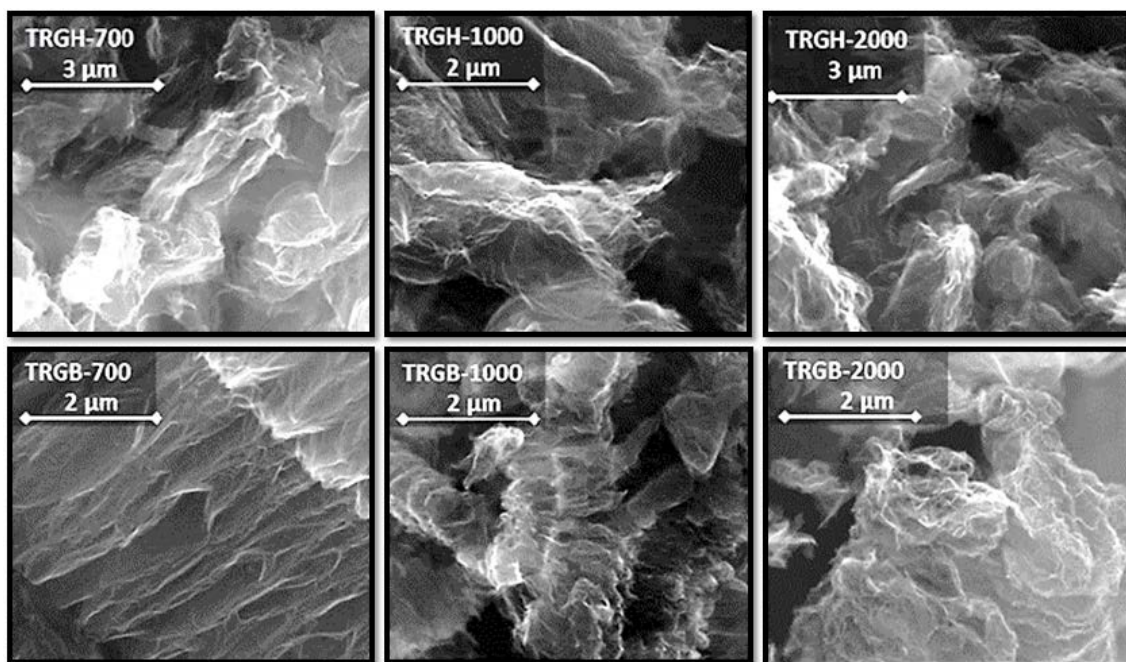
	Análisis elemental (%)			XPS				S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	Raman		
	C	O	S	C/O	O (%)	C (%)	sp <sup>2</sup> (%)	sp <sup>3</sup> (%)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	W <sub>D</sub> , cm <sup>-1</sup>	W <sub>G</sub> , cm <sup>-1</sup>
GO-H	48.0	47.8	2.0	1.8	35.2	64.8	32.2	12.8	0.88	1348	1592
TRGH-700	87.8	11.1	0.3	9.2	9.8	90.2	74.6	15.1	0.91	1354	1592
TRGH-1000	97.9	1.1	0.9	57.8	1.7	98.3	82.4	13.9	1.28	1335	1570
TRGH-2000	99.5	0.5	0.0	332.3	0.3	99.7	88.9	9.6	0.09	1350	1580
GO-B	70.1	28.2	0.0	2.9	25.7	74.3	39.2	14.5	0.88	1332	1565
TRGB-700	90.1	9.7	0.0	13.1	7.1	92.9	75.0	13.1	0.86	1353	1578
TRGB-1000	98.0	1.6	0.0	25.3	3.8	96.2	77.3	14.1	1.10	1335	1570
TRGB-2000	99.3	0.7	0.0	37.5	2.6	97.4	81.8	13.0	0.09	1364	1588

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) no mostraron diferencias importantes en la morfología de las dos series de TRGOs estudiados (Figura 2.14). Sin embargo, al analizar las imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras en polvo, sí se observaron diferencias significativas en la morfología de los TRGOs reducidos a 700 y 1000 °C por ambos métodos de oxidación (Figura 2.15).



**Figura 2.14:** Imágenes TEM de los TRGOs obtenidos a 700, 1000 y 2000 °C

Los TRGH-700 y TRGH-1000 muestran las típicas láminas de grafeno orientadas al azar ya reportadas en otros trabajos [191, 195, 207], mientras que los TRGB-700 y TRGB-1000 exhiben algunas áreas con estructuras “tipo acordeón” típicas de grafito expandido [211], que indica la parcial exfoliación del GO-B. Estas estructuras son las responsables del gran área superficial que muestran los TRGOs obtenidos por el método de Brodie (660 y 570 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el TRGB-700 y TRGB-1000 frente a los 390 y 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para el TRGH-700 y TRGH-1000). Sin embargo, los dos TRGOs reducidos térmicamente a 2000 °C presentan la forma típica de láminas de grafeno orientadas al azar. Esto significa que los gases producidos al eliminar los grupos funcionales más estables por encima de los 1000 °C, completan el proceso de exfoliación del GO-B.



**Figura 2.15:** Imágenes SEM de los TRGOs obtenidos a 700, 1000 y 2000 °C

## 2.4 CONCLUSIONES

Controlando el proceso de oxidación del grafito y la reducción térmica del óxido es posible obtener láminas de grafeno “a medida” de diferentes tamaño y área superficial, con una estructura y funcionalidad precisa. El método de Brodie introduce una menor cantidad de oxígeno que el método de Hummers, pero favorece la formación de grupos epoxi e hidroxilos conjugados, que a temperaturas moderadas permite la incorporación de oxígeno en el plano en forma de grupos éter o fuera del plano como grupos carbonilos. Estos grupos son más estables térmicamente. Esto hace que la estructura  $Csp^2$  de la red de carbono no se reestructure completamente y oxígenos residuales permanezcan en la estructura incluso después del tratamiento térmico a 2000 °C. Por el contrario, la presencia de menos grupos de oxígeno conjugados en el GO-H facilita su eliminación térmica, por lo que los grupos oxigenados no se incorporan en la red de carbono, lo que facilita una mejor recuperación de la estructura  $sp^2$ . Es decir, se consigue una mayor recuperación de la estructura 2D del grafito cuando se utiliza el método de oxidación de Hummers.

**CAPÍTULO 3.**

**NANOCOMPUESTOS**

**RESINA EPOXI/GRAFENO**





### 3.1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, numerosos estudios han demostrado el potencial del óxido de grafeno reducido térmicamente como refuerzo de matrices poliméricas, gracias a sus excelentes propiedades físicas y químicas y la capacidad de producirse en grandes cantidades [182-183, 212-214]. La incorporación de TRGO a resinas epoxi, ha permitido el desarrollo de materiales compuestos multifuncionales, en los que el grafeno no solo mejora las propiedades mecánicas de la resina sino que además, le aporta funcionalidad, como una alta conductividad eléctrica o térmica [18, 34, 36, 215-227]. Sin embargo, a nuestro conocimiento, ningún estudio se ha centrado en el efecto de la estructura y la morfología del TRGO sobre las propiedades físicas y mecánicas del nanocompuesto.

Como se ha estudiado en el capítulo anterior, el método de Brodie genera un menor número de grupos funcionales oxigenados que el método de Hummers pero favorece la formación de grupos epoxi e hidroxilo conjugados, que a temperaturas moderadas son más estables térmicamente. Estos grupos funcionales se encuentran localizados preferentemente en los bordes de las láminas de grafeno, y son más difíciles de eliminar durante la reducción térmica, y en consecuencia, es más difícil de restaurar la estructura  $Csp^2$  de la red del carbono. Además, se ha observado que el contenido de grupos funcionales desciende drásticamente al aumentar la temperatura de exfoliación de los GOs. Así, el GO obtenido por el proceso de Hummers contiene un 47.8 % de oxígeno, y al reducirse a 700 °C la cantidad de oxígeno disminuye a un 11.1 %, y si la temperatura de reducción aumenta a los 2000 °C, el contenido de oxígeno es prácticamente inexistente.

El objetivo de este capítulo es investigar los posibles efectos que las diferencias observadas en la estructura y morfología de los diferentes TRGOs sintetizados, tienen sobre las características de una resina epoxi, prestando especial atención a las propiedades mecánicas y eléctricas del nanocompuesto.

## 3.2 PARTE EXPERIMENTAL

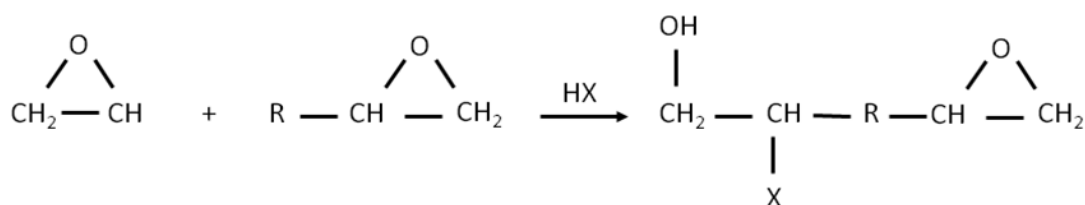
### 3.2.1 RESINAS EPOXI

Las resinas termoestables son aquellas que cambian irreversiblemente de estado fluido a estado sólido bajo la influencia del calor, de la luz, de agentes fotoquímicos y de agentes químicos. Esto sucede debido a que las cadenas poliméricas reaccionan entre sí gracias a un agente químico que actúa como entrecruzante, dando lugar a moléculas de mayor peso molecular y altamente entrecruzadas. A este conjunto de reacciones se le denomina “*proceso de curado*” [228]. En este estado, las resinas tienen muy buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad dimensional, y presentan una alta resistencia química, si bien son frágiles y poco tenaces [229-230]. Estas propiedades las hacen idóneas para su uso en infinidad de aplicaciones, como componentes de misiles, alas, fuselajes, interruptores, piezas ligeras en vehículos para sustituir metales, frenos, pinturas, espumas aislantes, techos, chapas para forrar paredes, raquetas de tenis, embarcaciones, etc.

Es necesario conocer las reacciones que se dan durante el proceso de curado para comprender el comportamiento de las resinas. El proceso consta de varias etapas, y comienza con la unión de moléculas simples (monómeros) para formar dímeros, que forman a su vez cadenas poliméricas lineales cada vez de mayor tamaño que se ramifican y más tarde se entrecruzan. Al ir creciendo, el peso molecular de las cadenas va aumentando, y cuando éstas se unen el peso molecular aumenta enormemente. El tamaño sigue aumentando hasta un punto en el que el material pasa de estar en un estado líquido viscoso a un estado de gel (punto de gel). Es una característica que debemos conocer al trabajar con resinas termoestables, ya que el material deja de fluir y su manipulación se hace complicada, dejando de ser factible su procesado. El punto de gel varía de una resina a otra y depende de diferentes factores, como la funcionalidad, reactividad y estequiometría de la resina.

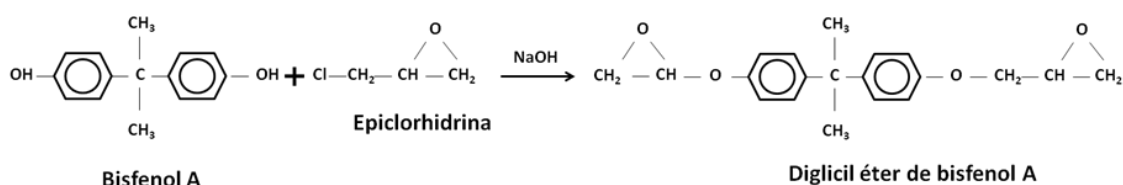
Las resinas epoxi son resinas de poliéter que contienen más de un grupo epoxídico por molécula, situado normalmente en los extremos de la cadena. El anillo de tres miembros está muy tensionado por lo que es muy reactivo frente a muchas sustancias,

particularmente frente a donadores de protones, que favorecen la apertura del anillo (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Reacción de apertura de las resinas epoxídicas de poliéter

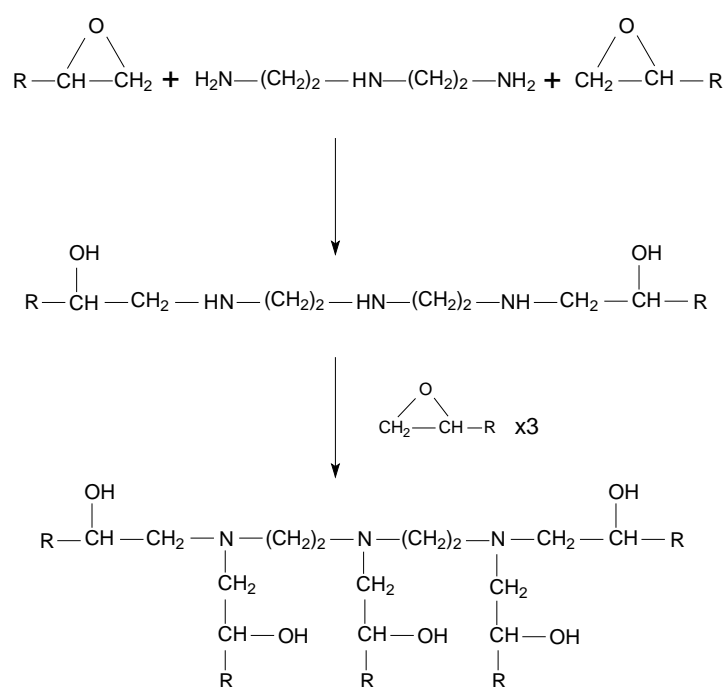
A pesar del amplio abanico de familias que podrían formar parte de este tipo de resinas, un 80-90 % de las resinas epoxi comerciales son derivados del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 3.2). Se suele emplear una relación de 4-5:1 Epiclorhidrina : Bisfenol A, para que el rendimiento sea aceptable. Si se reduce la cantidad de epiclorhidrina, la reacción continua obteniéndose resinas con mayores pesos moleculares.



**Figura 3.2:** Formación del Diglicidil éter de bisfenol A

El entrecruzamiento de las resinas se realiza a través de los grupos epoxi o los OH y como agentes de curado o agentes de entrecruzamiento se pueden utilizar sistemas catalíticos, como aminas o ácidos, en los que el anillo epoxídico se abre iniciándose una reacción en cadena que produce una red entrecruzada. De estos sistemas, el más común es el uso de aminas como agentes de entrecruzamiento, siendo las aminas primarias las más utilizadas. Las aminas primarias son más reactivas que las

secundarias, y las alifáticas más que las aromáticas. Las aminas primarias actúan como agentes de entrecruzamiento por reacción de adición al grupo epoxi, para formar un grupo hidroxilo y una amina secundaria. La amina secundaria puede reaccionar nuevamente con un grupo epoxi para formar una amina terciaria y un grupo hidroxilo adicional, como se describe en la Figura 3.3. El grupo indicado como R en el esquema, generalmente contiene más grupos epoxi que conducen a puntos de entrecruzamiento adicionales. Estas reacciones están catalizadas por ácidos, tales como ácidos de Lewis, fenoles y alcoholes. De este modo, los grupos hidroxilos generados durante la reacción de adición son catalizadores activos, de modo que las reacciones de curado generalmente muestran una elevada velocidad de aceleración en sus primeras etapas, típica de una reacción autocatalítica.



**Figura 3.3:** *Reacción de curado de resinas epoxi con aminas primarias*

En este estudio, se ha utilizado una resina epoxi monocomponente, la Hexflow RTM 6 gentilmente suministrada por Airbus. Su temperatura de transición vítrea,  $T_g$  es de 196 °C, y al llevar incorporado el endurecedor, es necesario almacenarla a temperaturas

por debajo de los -18 °C. A temperatura ambiente, es una pasta marrón traslúcida y su viscosidad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura.

### 3.2.2 PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Los nanocompuestos poliméricos se prepararon utilizando dos procedimientos para dispersar el TRGO en la resina: i) agitación mecánica a alta velocidad mediante el uso de un ultraturrax (Ika-Ultraturrax modelo T10 basic) seguido de un proceso de sonicación en un baño de ultrasonidos (Elmasonic S 40H) y ii) mezclado por alta cizalla en un mezclador de tres rodillos o calandra (modelo Exakt 80E).

Un aspecto clave para conseguir nanocompuestos con excelentes propiedades es alcanzar una dispersión óptima de las nanopartículas en la resina. Por ello, se evaluaron diferentes parámetros del proceso, el tiempo, la temperatura y la velocidad, y en el caso de la calandra además, la distancia entre los rodillos (gap). El grado de dispersión conseguido se evaluó mediante análisis por microscopía óptica de las dispersiones, en estado líquido, y mediante medidas de conductividad eléctrica de las muestras ya curadas, en estado sólido, ya que éste valor tiene una relación directa con la formación de una red de percolación del grafeno.

Una vez obtenidas las dispersiones resina/TRGO, se desgasificaron durante 60 min a temperatura ambiente en una campana de vacío, para eliminar las burbujas de aire. Posteriormente, las dispersiones se vierten por colada en moldes de silicona precalentados y se curan en un horno a 160 °C durante 2 horas seguido de una reacción de postcurado a 180 °C durante 1 hora (los tiempos y temperaturas del proceso de curado y postcurado son los recomendados por el fabricante de la resina).

Los nanocompuestos poliméricos se denominan como TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 y TRGB-2000, donde H y B se refieren al método de oxidación (H: Hummers and B: Brodie) y 700, 1000 y 2000 son las temperaturas usadas en la reducción del GO. Se utilizaron dos concentraciones de TRGO, 1.5 y 2 % en peso.

### 3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Las imágenes de microscopía óptica se tomaron con un microscopio NIKON DS-Fi2 con el fin de evaluar el grado de dispersión de los TRGOs en las dispersiones (en estado líquido). El proceso de curado se examinó en un calorímetro diferencial de barrido, Mettler Toledo DSC822. Se realizaron ensayos isotérmicos, manteniendo la muestra a una temperatura constante de 160 °C. La morfología de las muestras curadas se observó en un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM), Philips XL30 a 15 kV. Las secciones transversales fracturadas de los ensayos de tracción se recubrieron con oro/paladio (Au/Pd 80/20) para evitar la descarga eléctrica durante la observación. Los ensayos mecánicos a tracción se midieron de acuerdo con las especificaciones ASTM D 3379-75 en un dinamómetro Instron, modelo 3366 a 23 °C y a una velocidad de 5 mm min<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos son la media de al menos 5 medidas. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos curados se determinó en un analizador dieléctrico ALPHA de alta resolución, Novocontrol Technologies GmbH, en un intervalo de frecuencias de 10<sup>-1</sup>-10<sup>7</sup> Hz a temperatura ambiente. Las películas curadas se mantuvieron en la celda dieléctrica entre dos electrodos de oro. Se aplicó una amplitud de la señal eléctrica de corriente alterna de 1 V.

## 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.3.1 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DISPERSIÓN

En los dos métodos de dispersión utilizados, se han optimizado los parámetros del proceso con el objetivo de obtener la mejor dispersión posible de las nanopartículas en la resina, aspecto crucial para conseguir un material con propiedades avanzadas. El grado de dispersión de los TRGOs se evaluó mediante micrografías tomadas con el microscopio óptico de las distintas dispersiones sin curar, en estado líquido, y mediante medidas directas de la conductividad eléctrica de las muestras curadas, en estado sólido, que permiten determinar si se ha formado una red de percolación eléctrica.

### 3.3.1.1 Dispersión mecánica combinada con ultrasonidos

Diferentes autores [22-24], han demostrado que la combinación de la dispersión mecánica con la agitación ultrasónica es un método efectivo para dispersar nanopartículas en una resina epoxi (Figura 3.4).



**Figura 3.4:** Imágenes del agitador ultraturrax y del baño de ultrasonidos

El Ultraturrax utiliza altas fuerzas de cizalla para romper los aglomerados y favorecer la dispersión de las nanopartículas. La calidad de la dispersión depende de distintos factores como la velocidad del agitador, el tiempo de agitación y la forma y tamaño de las hélices. Por su parte, el baño de ultrasonidos es una técnica efectiva y muy empleada a nivel industrial para desenredar los aglomerados de las nanopartículas [16]. La combinación de ambas técnicas, evita el uso de tratamientos de ultrasonidos de larga duración que provocan daños localizados y acortamiento de las nanopartículas [231].

Los protocolos de trabajo utilizados con esta combinación de técnicas se indican en la Tabla 3.1, donde se ha variado el tiempo y la velocidad del agitador, manteniéndose constante la temperatura del baño de ultrasonidos a 60 °C y la agitación durante 60 minutos.

**Tabla 3.1:** *Protocolos de trabajo con el agitador ultraturrax*

Experimento	Tiempo, min	Velocidad, rpm
1	5	8000
2	10	8000
3	15	8000
4	5	10000
5	10	10000
6	15	10000
7	5	12000
8	10	12000
9	15	12000

### 3.3.1.2 Mezclado por calandra

La calandra de tres rodillos utilizada en la dispersión del TRGO en la resina, se ilustra en la Figura 3.5. La configuración de los tres rodillos adyacentes girando en sentido opuesto y a diferentes velocidades junto a la pequeña separación de los rodillos da lugar a que con esta técnica se consiga una elevada cizalla. Una sus principales ventajas sobre otras técnicas de agitación mecánica es que el volumen de la mezcla pasa constantemente entre los rodillos, de modo que la cizalla se aplica de manera uniforme en toda la muestra, evitando zonas muertas. Además, la calandra significa un avance importante en el desarrollo de técnicas de procesado libres de disolvente y por lo tanto, fácilmente escalables a nivel industrial.

**Figura 3.5:** *Calandra modelo Exakt 80E*



Los parámetros a controlar en esta técnica son la velocidad de giro de los rodillos, la distancia entre rodillos, el tiempo de calandrado y la temperatura de trabajo. En nuestro caso, se mantuvo constante la temperatura (temperatura ambiente), para evitar que la dispersión fuera demasiado líquida. Antes de procesar la mezcla resina/TRGO en la calandra, se realizó una premezcla de ambos constituyentes para facilitar la incorporación de las nanopartículas a la resina y evitar pérdidas por volatilización de las nanopartículas, al añadirlas directamente en la calandra.

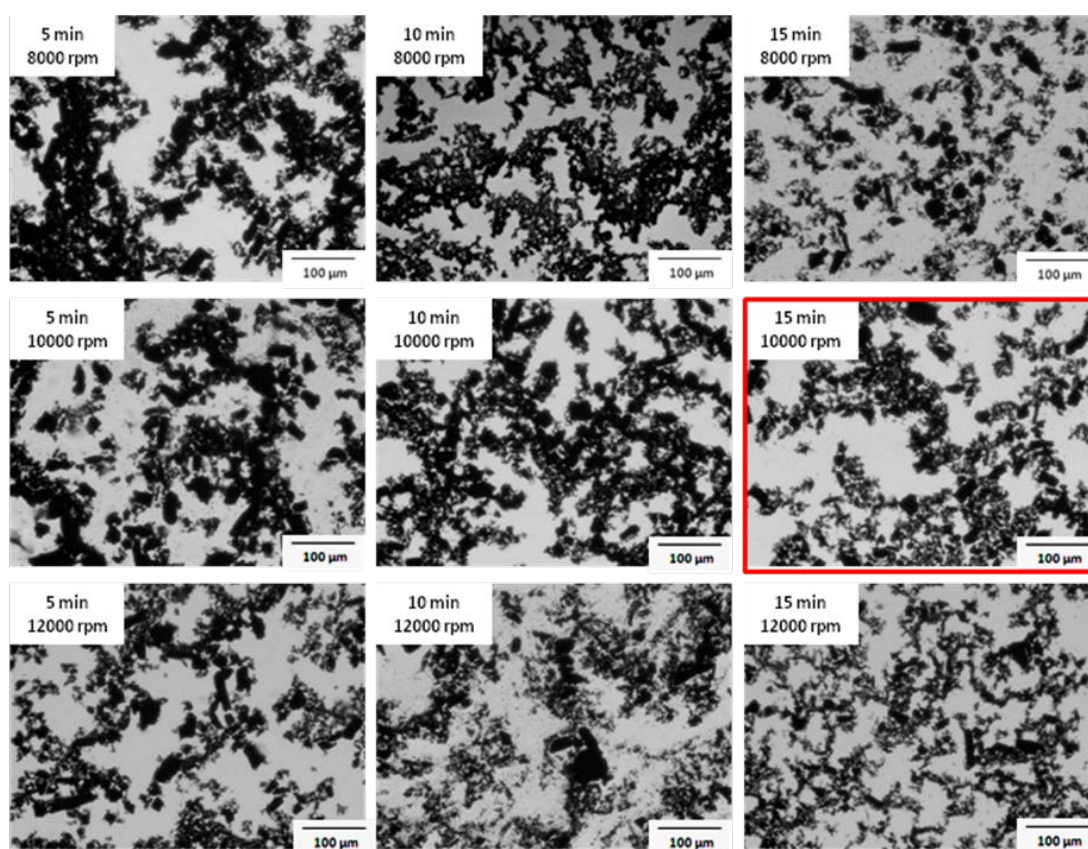
En la Tabla 3.2 se detallan los 6 protocolos de trabajo utilizados en el mezclado por calandra, cada uno con 3 ciclos, combinando los dos métodos, por etapas y por tiempos, en los que se van variando la velocidad, la distancia y el tiempo en cada uno de los ciclos.

**Tabla 3.2:** *Protocolos de trabajo con la calandra (Ensayos 1-6)*

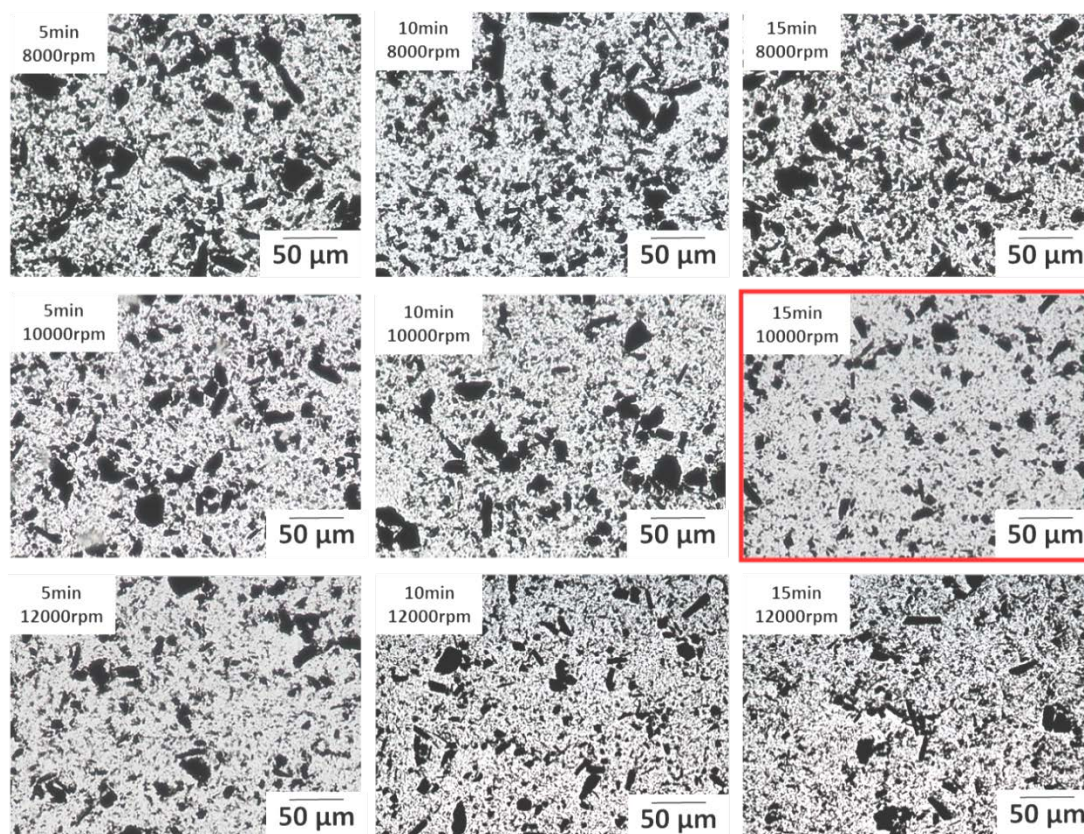
CICLOS	ENSAYO 1			ENSAYO 4		
	tiempo, min	Distancia, μm	velocidad, rpm	tiempo, min	Distancia, μm	velocidad, rpm
Ciclo 1	10	1:100 2:50	150	15	1:100 2:50	350
Ciclo 2	10	1:50 2:25	150	15	1:50 2:25	350
Ciclo 3	10	1:25 2:05	150	15	1:25 2:05	350
ENSAYO 2			ENSAYO 5			
Ciclo 1	10	1:100 2:50	250	20	1:100 2:50	350
Ciclo 2	10	1:50 2:25	250	20	1:50 2:25	350
Ciclo 3	10	1:25 2:05	250	20	1:25 2:05	350
ENSAYO 3			ENSAYO 6			
Ciclo 1	10	1:100 2:50	350	25	1:100 2:50	350
Ciclo 2	10	1:50 2:25	350	25	1:50 2:25	350
Ciclo 3	10	1:25 2:05	350	25	1:25 2:05	350

### 3.3.1.3 Elección del método de dispersión

La elección del método óptimo de dispersión se llevó a cabo mediante análisis morfológico por microscopia óptica de las dispersiones resina/TRGO en estado líquido y por medidas de la conductividad eléctrica de los materiales curados en estado sólido, que indica la formación de la red de percolación eléctrica. Para ello, se prepararon nanocompuestos con un 2 % en peso de grafeno, utilizando el TRGO obtenido por el método de Brodie y reducido a 1000 °C.



**Figura 3.6:** Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por ultraturrax y baño de ultrasonidos a 10x aumentos (experimentos 1-9)



**Figura 3.7:** Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por ultraturrax y baño de ultrasonidos a 40x aumentos (experimentos 1-9)

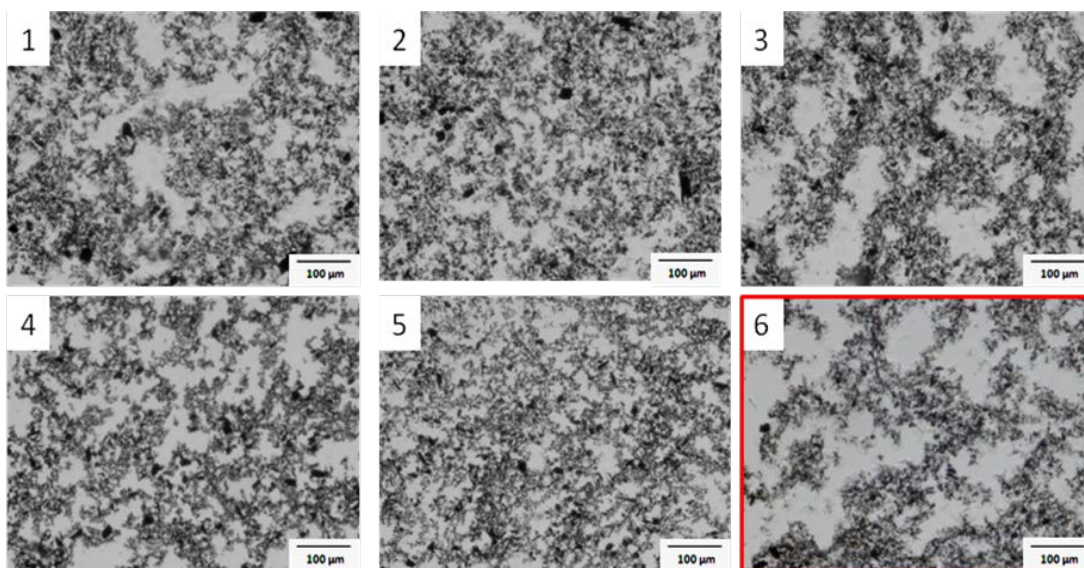
Las microfotografías tomadas por microscopia óptica de las dispersiones resina/TRGO preparadas por agitación mecánica seguido de un tratamiento en un baño de ultrasonidos se representan en la Figura 3.6 y Figura 3.7. Las microfotografías a bajos aumentos (10x) dan información de la homogeneidad de la dispersión mientras que a altos aumentos (40x) nos da idea del grado de dispersión de las nanopartículas. En todos los casos, se aprecian agregados de TRGO, los cuales disminuyen a medida que aumenta el tiempo y la velocidad de agitación. Es evidente, que la combinación de ambos procesos no es un método eficaz para desaglomerar completamente las partículas de grafeno en una resina. Aun así, todos los materiales alcanzaron a esta concentración de TRGO, la red de percolación eléctrica, siendo los valores de conductividad eléctrica más altos para la muestra preparada a 10000 rpm durante 15 minutos (experimento 6) (Tabla 3.3).

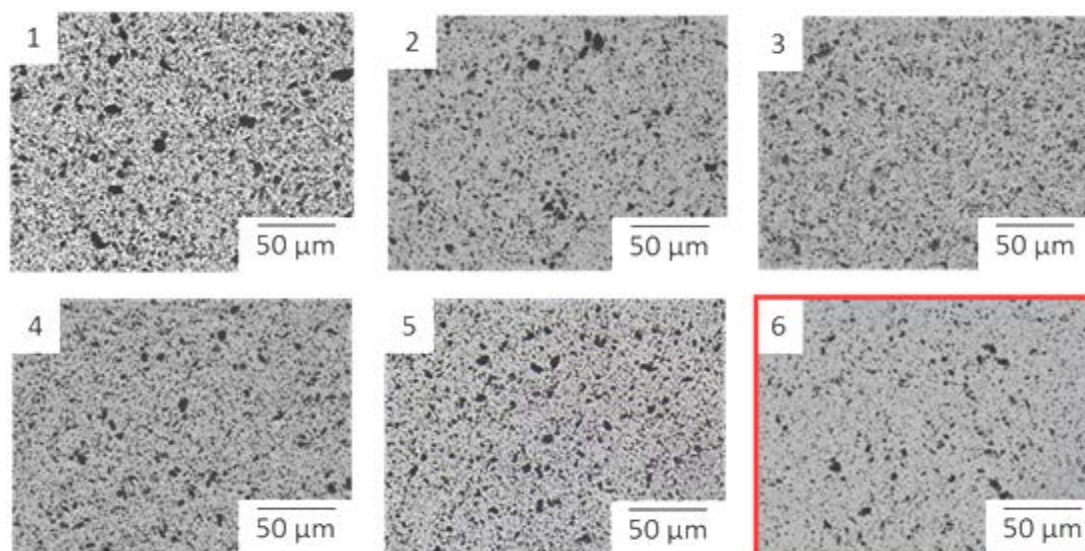


**Tabla 3.3:** Conductividad eléctrica de las muestras preparadas por agitación y ultrasonidos

Experimento	Conductividad eléctrica, $S\ cm^{-1}$
1	7.74 E-10
2	7.94 E-10
3	9.51 E-10
4	4.71 E-09
5	6.27 E-09
6	9.31 E-09
7	5.93 E-09
8	6.26 E-09
9	7.21 E-09

Las dispersiones preparadas por calandra (Figura 3.8 y Figura 3.9) muestran una buena homogeneización y una dispersión óptima del TRGO en la resina. Se observa una buena dispersión del TRGO en todas las muestras, observándose una mejor dispersión a mayores tiempos y velocidades de mezclado (ensayo 6).

**Figura 3.8:** Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por calandra a 10x aumentos (ensayos 1-6)



**Figura 3.9:** Microscopia óptica de las dispersiones preparadas por calandra a 40x aumentos (ensayos 1-6)

En general, la mejor dispersión del TRGO obtenida por calandra se reflejó en un aumento de la conductividad eléctrica respecto a las dispersiones preparadas por agitación y ultrasonidos (Tabla 3.4). La dispersión preparada según las condiciones del ensayo 6 es la que presentaba una mayor conductividad eléctrica.

**Tabla 3.4:** Conductividad eléctrica de las muestras preparadas por calandra

Experimento	Conductividad eléctrica, $S\ cm^{-1}$
1	5.12 E-09
2	7.24 E-09
3	8.22 E-09
4	7.42 E-09
5	9.31 E-09
6	1.35 E-08

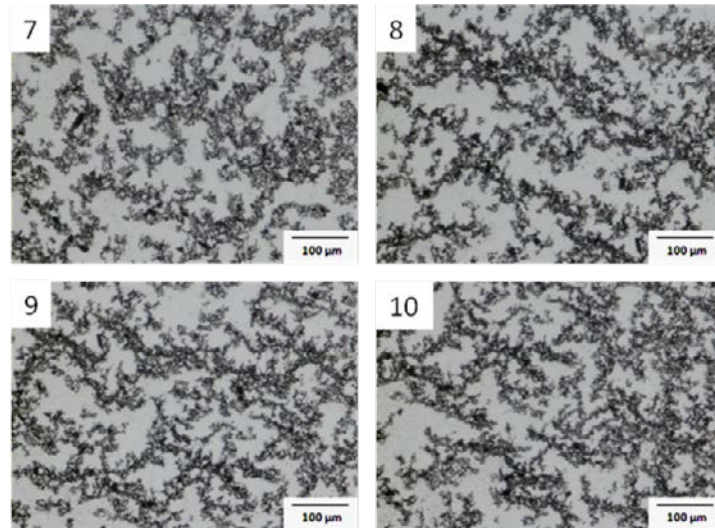
Se puede concluir, que el método de mezclado por calandra es el método más efectivo para conseguir una dispersión homogénea del TRGO en la resina epoxi. Con el objetivo de mejorar aún más la dispersión del TRGO, se analizaron 4 protocolos más a partir de

las condiciones del ensayo 6, manteniendo constante la distancia entre cilindros y la velocidad y variando los tiempos de cada ciclo (Tabla 3.5).

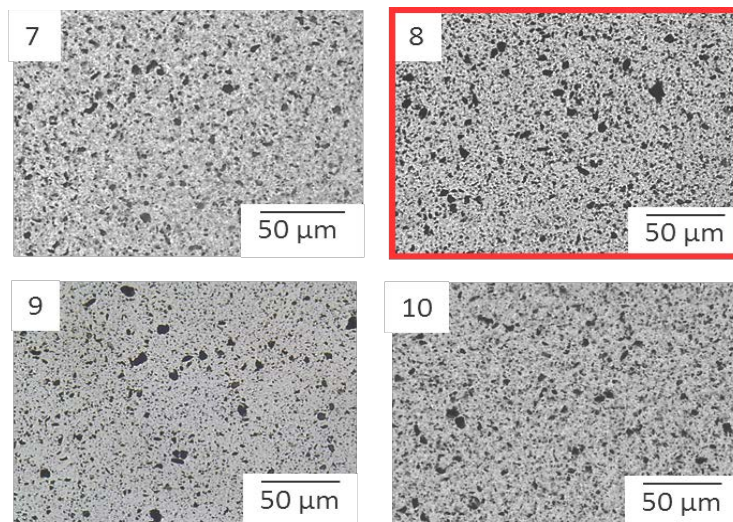
**Tabla 3.5:** *Protocolos de trabajo con la calandra (Ensayos 7-10)*

CICLOS	ENSAYO 7			ENSAYO 9		
	tiempo, min	Distancia, $\mu\text{m}$	velocidad, rpm	tiempo, min	Distancia, $\mu\text{m}$	velocidad, rpm
Ciclo 1	5	1:100 2:50	350	15	1:100 2:50	350
Ciclo 2	5	1:50 2:25	350	15	1:50 2:25	350
Ciclo 3	25	1:25 2:05	350	25	1:25 2:05	350
ENSAYO 8				ENSAYO 10		
Ciclo 1	10	1:100 2:50	350	20	1:100 2:50	350
Ciclo 2	10	1:50 2:25	350	20	1:50 2:25	350
Ciclo 3	25	1:25 2:05	350	25	1:25 2:05	350

Las imágenes tomadas por microscopia óptica ponen de manifiesto la buena homogeneización y dispersión del TRGO en la resina epoxi, que se obtiene mediante el mezclado por calandra (Figura 3.10 y Figura 3.11). Los resultados indican, que cuanto mayor es la cizalla que se aplica durante el mezclado, es decir, menor distancia entre cilindros y mayor velocidad de los cilindros, mejor es la dispersión del TRGO en la resina. En todos los protocolos se alcanza una dispersión óptima del TRGO, si bien las dispersiones preparadas por las condiciones del ensayo 8, muestran valores de conductividad eléctrica más altos (Tabla 3.6). Por ello, éste será el protocolo que se utilizará para preparar todos los materiales compuestos resina epoxi/TRGO que se van a estudiar en esta Tesis.



**Figura 3.10:** Microscopia óptica a 10x aumentos (ensayos 7-10)



**Figura 3.11:** Microscopia óptica a 40x aumentos (ensayos 7-10)

**Tabla 3.6:** Conductividad eléctrica para las muestras preparadas por calandra

Ensayo	Conductividad eléctrica, $S\ cm^{-1}$
7	1.13 E-08
8	2.68 E-08
9	2.08 E-08
10	1.89 E-08

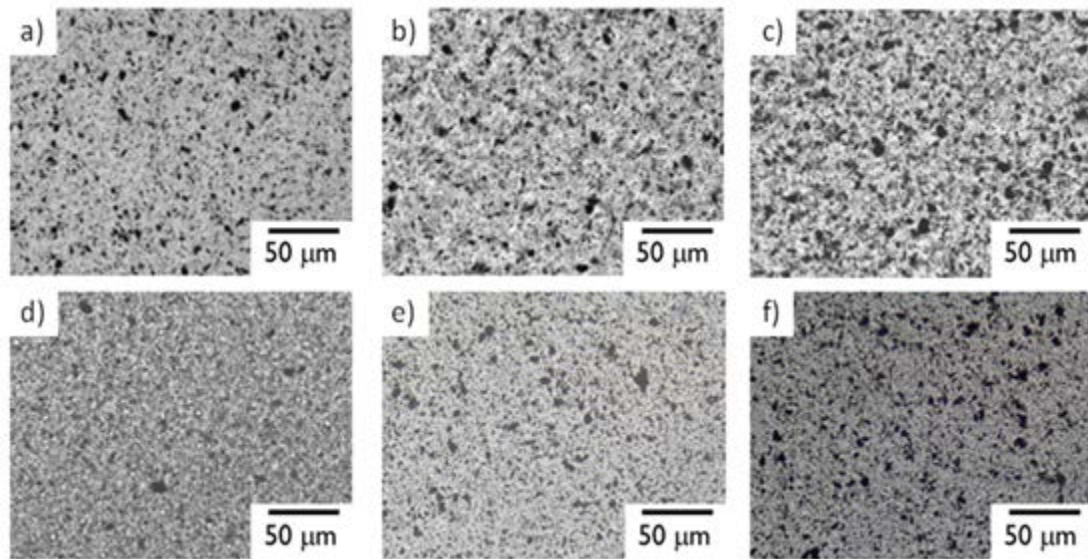
### 3.3.2 PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS

#### 3.3.2.1 Análisis morfológico

El grado de dispersión de los diferentes TRGOs, se evaluó mediante microscopía óptica, tomando microfotografías de las dispersiones epoxi/TRGO, nada más terminar de prepararlas en la calandra (Figura 3.12). Como se aprecia, los TRGOs reducidos a menores temperaturas, 700 °C, muestran una dispersión más homogénea en la resina y un menor contenido de aglomerados, debido al mayor contenido en grupos funcionales y a su elevada área superficial. Los TRGO-1000, con un valor de área superficial similar al de los TRGO-700, muestran una peor dispersión y un mayor tamaño de los aglomerados, debido al menor contenido de grupos funcionales oxigenados en su estructura. Por último, los TRGO-2000, son los que evidencian una peor dispersión debido a su baja área superficial y muy bajo contenido de grupos funcionales. Por su parte, se observa que los TRGOs obtenidos por el método de oxidación de Brodie muestran una mejor dispersión en la resina epoxi, debido fundamental a su mayor área superficial.

Es evidente, que el factor clave para alcanzar una buena dispersión del TRGO en la resina epoxi, es una elevada área superficial ya que los TRGOs obtenidos por Brodie muestran una mejor dispersión a pesar de que el contenido de grupos funcionales oxigenados es inferior respecto a los TRGHs. Los TRGOs con una mayor área superficial favorecen la intercalación de las cadenas poliméricas entre las láminas, facilitando la rotura de los aglomerados.



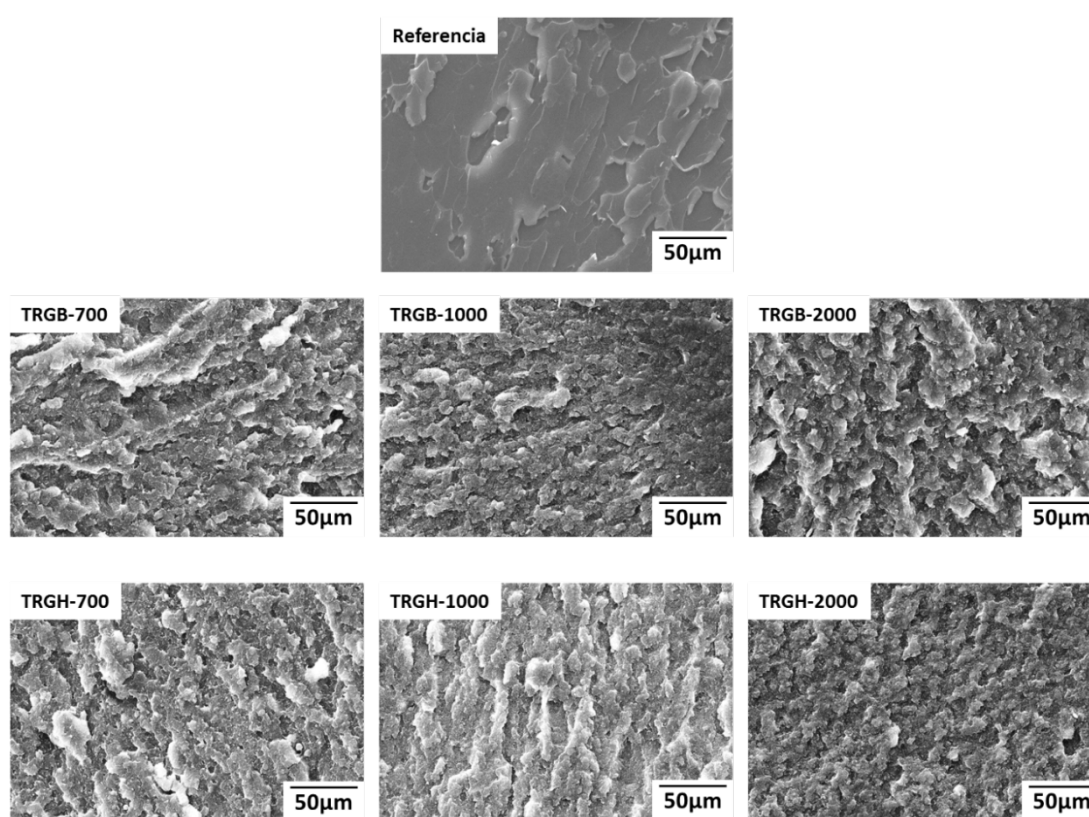


**Figura 3.12:** Microscopía óptica a 40x aumentos de las dispersiones resina epoxi/TRGO al 2% en peso: a) TRGH-700, b) TRGH-1000, c) TRGH-2000, d) TRGB-700, e) TRGB-1000 y f) TRGB-2000

Estos resultados se corroboran con las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido, de la superficie de fractura de las muestras curadas (Figura 3.13), en la que no se observan grandes aglomerados, lo que indica que la dispersión del TRGO no se altera durante el proceso de curado. Los TRGOs-700 muestran una dispersión más homogénea en la resina. Por otro lado, se observan variaciones en la superficie de fractura de los nanocompuestos. La resina epoxi pura exhibe una fractura frágil, en la que se puede observar una superficie de fractura suave en la que se distinguen patrones de líneas regulares.

Sin embargo, al adicionar las nanopartículas, la superficie de fractura se vuelve más rugosa con la presencia de grietas. Resultados similares han sido publicados por otros autores [150, 218]. El alto nivel de rugosidad observado sobre la superficie de fractura de estos sistemas se asocia al espesor de las láminas y a la buena interacción resina/nanopartículas en la interfase, debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados. Además, el análisis de la superficie de fractura revela que los dos principales mecanismos de rotura de estos nanocompuestos son la fijación de la grieta “crack pinning” por la presencia de las nanopartículas y la separación entre las láminas gráficas [150]. El mecanismo del crack pinning supone básicamente que una grieta al

propagarse se puede ver obstaculizada por partículas rígidamente impenetrables que estén bien adheridas. Cuando una grieta se encuentra con una serie de obstáculos de este tipo durante su avance, la propagación de la grieta se detiene y tiende a repartirse entre las partículas formando grietas secundarias. Por lo tanto, se forma una nueva superficie de fractura y la longitud del frente de fisura se incrementa, por lo que es necesario suministrar una cantidad adicional de energía para que el nuevo frente de fisura no lineal avance.

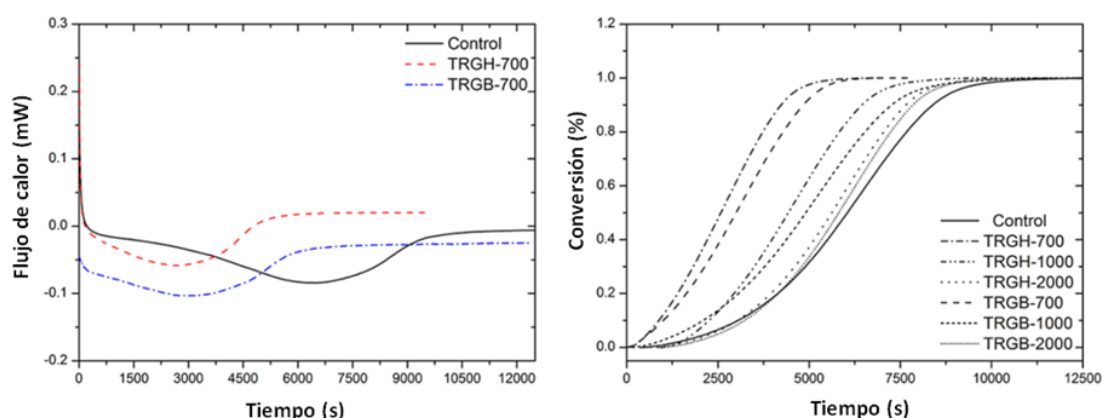


**Figura 3.13:** *Imágenes SEM de la superficie de fractura de muestras epoxi/TRGOs*

### 3.3.2.2 Efecto del grafeno en la reacción de curado

El efecto del TRGO sobre la cinética de curado de la resina epoxi se estudió por calorimetría diferencial de barrido, analizando las curvas isotérmicas a 160 °C. Al integrar estas curvas, obtenemos el grado de conversión en función del tiempo (Figura 3.14). En general, se observa que la adición de los TRGOs acelera notablemente la

reacción de curado de la resina, observándose una clara tendencia con la temperatura de exfoliación-reducción. Cuanto menor es la temperatura de reducción utilizada más rápida es la cinética de la reacción de curado. Así, el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción de curado de los nanocompuestos conteniendo TRGOs-700 disminuye prácticamente a la mitad en relación a la resina epoxi sin cargar. Este comportamiento se atribuye al mayor contenido de grupos funcionales de estos TRGOs, carbonilo, hidroxilo y epoxi, sobre la estructura del TRGO, capaces de interaccionar con los grupos funcionales presentes en la resina. Un comportamiento catalítico similar se ha observado con otras nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono [232] y óxidos de grafeno [216]. Además, se observa que el TRGO no tiene apenas influencia en el grado de curado final de la resina, alcanzándose en todas ellas un 100 %.



**Figura 3.14:** Curvas isotermas en el DSC (izquierda) y cinética de curado de los materiales estudiados (derecha)

### 3.3.2.3 Propiedades Mecánicas

El comportamiento a tracción de los nanocompuestos estudiados se muestra en la Tabla 3.7. La resina RTM 6 es un material frágil y duro, que tiene un alto módulo de Young, una extraordinaria resistencia a tracción y relativamente baja deformación a rotura. A pesar de que los materiales obtenidos por ambos métodos de oxidación parecen tener una tendencia similar, se aprecian claras diferencias entre ambos TRGOs. En el caso de los TRGHs, su efecto reforzante es muy dependiente de la temperatura de exfoliación, disminuyendo drásticamente las propiedades mecánicas a

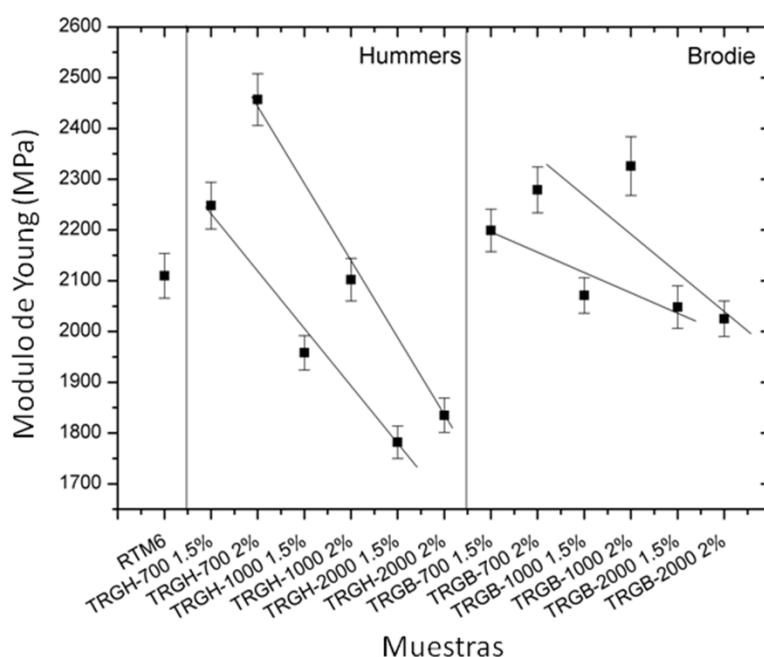
medida que aumenta el tratamiento térmico, mientras que las propiedades mecánicas con los TRGBs son más homogéneas. Tal efecto está en concordancia con la estabilidad térmica de los grupos funcionales con ambos métodos de oxidación [206]. Como se analizó previamente, los grupos funcionales presentes en los TRGHs se eliminan fácilmente a temperaturas moderadas, lo que limita la formación de interacciones resina/carga, y da lugar a una drástica disminución de las propiedades mecánicas del nanocompuesto.

**Tabla 3.7:** *Propiedades mecánicas de los distintos nanocomposites resina/TRGO*

MUESTRA	Módulo de Young (MPa)	Resistencia máxima (MPa)	Deformación a rotura (%)
RTM 6	2110 ± 44	61 ± 5	6.1 ± 0.8
TRGH-700 1.5%	2248 ± 46	56 ± 4	5.5 ± 0.7
TRGH-700 2%	2457 ± 51	51 ± 3	4.6 ± 0.6
TRGH-1000 1.5%	1958 ± 34	49 ± 5	3.6 ± 0.7
TRGH-1000 2%	2102 ± 42	48 ± 5	3.6 ± 0.5
TRGH-2000 1.5%	1782 ± 32	44 ± 4	3.5 ± 0.7
TRGH-2000 2%	1835 ± 34	42 ± 3	3.4 ± 0.5
TRGB-700 1.5%	2199 ± 42	55 ± 5	5.4 ± 0.7
TRGB-700 2%	2279 ± 45	53 ± 3	5.4 ± 0.4
TRGB-1000 1.5%	2071 ± 35	52 ± 3	4.9 ± 0.5
TRGB-1000 2%	2326 ± 58	50 ± 4	4.5 ± 0.6
TRGB-2000 1.5%	2048 ± 42	48 ± 3	4.4 ± 0.5
TRGB-2000 2%	2025 ± 34	44 ± 3	4.1 ± 0.4

En general, se observa que el TRGH-700 es el nanorefuerzo más eficaz para mejorar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, mostrando una mejora del 16 % en el módulo de Young al añadir un 2 % en peso de TRGO (Figura 3.15). Este resultado se puede atribuir a dos contribuciones, la cantidad de grupos funcionales presentes en la superficie de las láminas de grafeno y a su tamaño. Los grafenos obtenidos por Hummers a baja temperatura presentan una mayor cantidad de grupos funcionales

oxigenados que los obtenidos por el método de Brodie [206], lo que favorece la interacción con la resina epoxi. Además, otros autores [233-234] han demostrado que el efecto reforzante del TRGO se reduce al disminuir el tamaño de las láminas, y como se discutió en el capítulo anterior, el tamaño lateral de las láminas obtenidas por el método de Brodie es inferior que las obtenidas por Hummers [206].



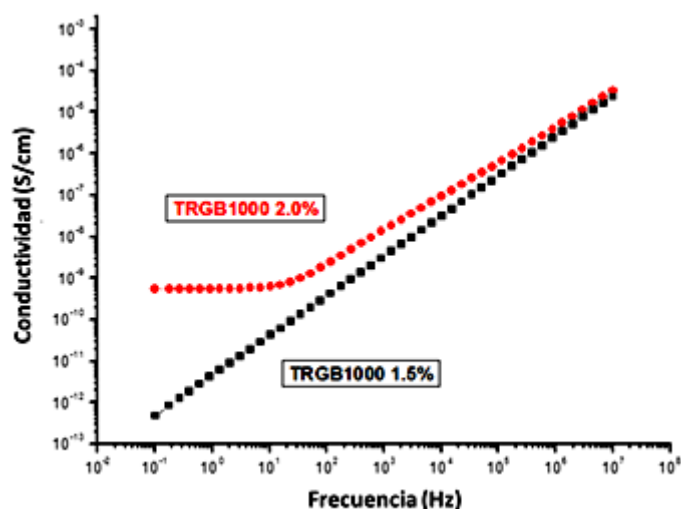
**Figura 3.15:** Variación del módulo de Young en función del TRGO

### 3.3.2.4 Conductividad eléctrica

Una de las principales características del TRGO es su capacidad para convertir a un polímero, en principio aislante, en un material eléctricamente conductor. Para que esto ocurra, es necesario alcanzar un umbral de percolación eléctrica, en el que las nanopartículas interaccionan entre sí, formando una red interconectada en el material. Este umbral depende del polímero, de la nanopartícula y del método de procesado.

En este estudio, independientemente del tipo de TRGO usado, la percolación eléctrica se alcanzó al 2 % en peso de TRGO (Figura 3.16). Posiblemente, este alto umbral de

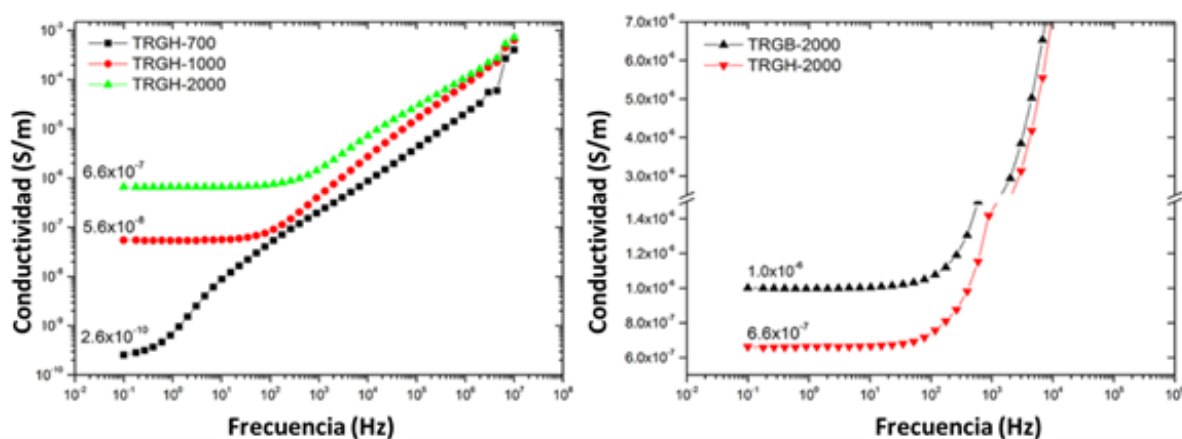
percolación se deba a la morfología arrugada de estas nanopartículas, como sugerido por Yi y cols. [235].



**Figura 3.16:** Red de percolación eléctrica de los nanocompuestos con TRGB-1000

Una vez que se forma la red percolación, el valor de la conductividad eléctrica es claramente dependiente del protocolo de oxidación y de la temperatura empleada en el proceso de exfoliación. Los TRGOs reducidos a la temperatura más alta, 2000 °C, forman la red de nanopartículas más eficaz, mostrando los valores más altos de conductividad eléctrica (Figura 3.17), llegando a alcanzar valores de  $1 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$  para el TRGB-2000. Esta dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura de reducción-exfoliación es el resultado de dos efectos combinados: al aumentar la temperatura de exfoliación, se reduce el contenido de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie, y aumenta la restauración de la estructura gráfica cristalina. Por lo tanto, sería de esperar, que el grafeno ideal para proporcionar conductividad eléctrica a un polímero, fuera aquel que no tuviera grupos funcionales o en el menor grado posible, que restaurase la morfología gráfica cristalina y que tuviera una alta relación de aspecto. Estudios teóricos [236] y experimentales [237] han sugerido que las nanopartículas con una alta relación de aspecto dan lugar a valores más altos de conductividad eléctrica. Sin embargo, los resultados muestran

que el TRGB-2000 con un tamaño de lámina más pequeño que el TRGH-2000 forma una red eléctrica más eficiente (Figura 3.17b). Este resultado se podría explicar por la mejor dispersión del TRGB-2000, lo que facilita la conducción vía túnel entre láminas de grafeno aisladas y adyacentes [238].



**Figura 3.17:** Conductividad eléctrica de los nanocomposites resina/TRGOs: a) Efecto de la temperatura de exfoliación del GO y b) Efecto del método de oxidación

### 3.4 CONCLUSIONES

En este capítulo, hemos demostrado que mediante el control de la estructura y la morfología del grafeno es posible obtener materiales compuestos con propiedades “a medida”. Se ha observado que tanto el método de oxidación del grafito, como la temperatura de reducción, son factores claves que afectan de una manera directa a las propiedades físicas y mecánicas de los nanocompuestos de resina epoxi. Las propiedades intrínsecas del grafeno, como los grupos funcionales oxigenados residuales, su área específica y su relación de aspecto, entre otras, tienen un marcado efecto sobre las propiedades macroscópicas del nanomaterial.

Así, el material con mejores características mecánicas se obtiene al usar TRGOs reducidos a bajas temperaturas y oxidados por el método de Hummers. Mientras que, para lograr un material con una alta conductividad eléctrica, es conveniente utilizar el método de oxidación de Brodie y reducir el óxido de grafito a 2000 °C.





**CAPÍTULO 4.**

**MATERIALES COMPUESTOS**

**JERÁRQUICOS**



#### 4.1 INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras tradicionales (FRP) en aplicaciones estructurales como la construcción, aeronáutica, aeroespacial o automoción, se ha extendido en los últimos años gracias a su alta rigidez en relación al peso y su facilidad de procesado. Las propiedades en dirección del plano dominadas por la fibra muestran un comportamiento similar al de los metales, sin embargo, en dirección transversal, las propiedades están mayoritariamente dominadas por la matriz polimérica, lo que limita su aplicación.

La incorporación de nanopartículas a polímeros abre un nuevo paradigma donde es posible obtener materiales con propiedades específicas. Así, en los últimos años ha surgido un enorme interés en el desarrollo de materiales compuestos jerárquicos con capacidad multifuncional. Numerosos trabajos han demostrado que la incorporación de nanopartículas de carbono, como nanotubos de carbono o grafeno mejora las propiedades mecánicas [10, 84-88, 93-97] o la estabilidad térmica [171, 239-242] de los materiales compuestos convencionales.

En este capítulo, se han preparado materiales compuestos jerárquicos o multiescalares (MCJ) mediante un proceso de moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI), constituidos por láminas de fibra de carbono unidireccionales impregnadas con resina epoxi, y reforzadas con TRGB-1000 (que llamaremos grafeno de aquí en adelante). Como referencia, se ha empleado otra nanopartícula de carbono comercial, nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Las nanopartículas se han incorporado al material compuesto mediante dos procedimientos: i) mezcladas con la resina mediante calandra (nanocompuesto polimérico) y ii) llevando a cabo una modificación superficial de las fibras mediante aerografía (fibra modificada superficialmente). Se ha evaluado el efecto de la incorporación de las nanopartículas sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos jerárquicos, en función del porcentaje de nanopartícula en el material.

## 4.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1 MATERIALES

No se pudo utilizar la resina monocomponente RTM 6 para preparar los materiales compuestos jerárquicos debido a que la viscosidad de la resina aumentaba considerablemente al añadir las nanopartículas, por lo que no era posible realizar el moldeo por infusión de la resina asistida por vacío. Por ello, se empleó otro sistema de resina en base epoxi de muy baja viscosidad y altos tiempos de gel, especialmente diseñada para procesos por infusión. Concretamente, se utilizó el sistema formado por la resina epoxi de infusión RGS RIM 135 y los endurecedores RIMH 134 y RIMH 137, suministrados por Hexion Speciality Chemicals. La relación óptima de mezcla resina : endurecedor para alcanzar una reacción de curado ideal es de 100:30 en peso, y la relación en peso de los endurecedores RIMH 134 : RIMH 137 es de 20:80. Siguiendo las recomendaciones del proveedor, la reacción de curado se llevó a cabo a 80 °C durante 120 minutos seguido por una reacción de postcurado a 130 °C durante 90 minutos. El calentamiento en cada una de las etapas se realizó a una velocidad de 2 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar la temperatura deseada. Las características de la resina y de los endurecedores se indican en la Tabla 4.1:

**Tabla 4.1:** Características de la resina y de los endurecedores según ficha técnica

	Resina infusión RIM 135	Endurecedor RIMH 134	Endurecedor RIMH 137
Densidad, g cm <sup>-3</sup>	1.13-1.17	0.93-1.00	0.93-0.98
Viscosidad, mPas	700-1100	10-80	10-50
Equivalente epoxi, g equiv <sup>-1</sup>	166-185	---	---
Valor epoxi, equiv 100 g <sup>-1</sup>	0.54-0.60	---	---
Valor amina, mgKOH g <sup>-1</sup>	---	550-700	400-600
Índice refracción	1.548-1.552	1.490-1.500	1.460-1.463

\*todas las propiedades están medidas a 25 °C

Antes de mezclar la resina con el endurecedor, se añadieron 3 aditivos a la resina suministrados por BYK Additives & Instruments, para mejorar el procesamiento del material compuesto. A continuación se detallan las características de estos aditivos:

- **BYK-P 9920**

Está compuesto de una mezcla de sustancias oligoméricas con agentes humectantes. Está especialmente diseñado para su uso en materiales compuestos reforzados con fibras. El aditivo mejora la humectabilidad de la fibra de carbono o de vidrio, lo cual implica menos aire atrapado y porosidad y evita zonas secas. Debido al alto contenido en materia no volátil, está especialmente recomendada en procesos de molde cerrados. Los grupos funcionales epoxi presentes en el aditivo permiten incorporarlo fácilmente en la resina.

- **BYK-A 530**

Consiste en una disolución antiespumante de polixilosanos y polímeros. Actúa como un agente antiespumante y desaireante altamente eficaz para sistemas con y sin disolvente. Está especialmente recomendado para sistemas de resinas epoxi, y reduce la formación de espuma durante la fabricación y elaboración, permitiendo obtener así superficies libres de burbujas.

- **BYK-310**

Consiste en una disolución de poldimetilsiloxano modificado con poliéter. Es un aditivo de silicona muy eficaz que provoca una fuerte reducción de la tensión superficial mejorando así la humectabilidad con diferentes sustratos. Su uso está especialmente recomendado para mejorar la humectación del sustrato en sistemas de resina con base epoxi. Además, se caracteriza por su buena estabilidad a altas temperaturas, no mostrando degradación térmica a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 230 °C.

Las características de los aditivos utilizados en la formulación del sistema de resina en base epoxi, se muestran a continuación en la Tabla 4.2:

**Tabla 4.2:** Características de los aditivos

	BYK-P 9920	BYK-A 530	BYK-310
Densidad, 20 °C, gml <sup>-1</sup>	0.89	0.81	0.91
Disolventes	---	mezcla de hidrocarburos	xileno
Materia no volátil, 10 min, 150 °C, %	> 90	---	25
Punto de inflamación, °C	---	95	25
Dosis, %	0.5-3	0.5-2	0.1-0.5

De este modo, la formulación del sistema de resina en base epoxi usado para la preparación de los materiales compuestos jerárquicos por moldeo por infusión de la resina a vacío, es la que se muestra en la Tabla 4.3:

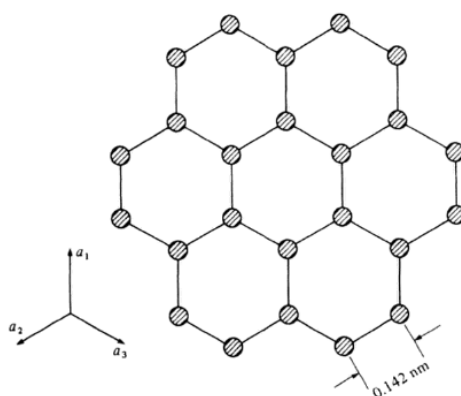
**Tabla 4.3:** Composición del sistema de resina en base epoxi

	Resina RIM 135	Endurecedor RIMH 134	Endurecedor RIMH 137	BYK- P 9920	BYK- A 530	BYK- 310
Gramos	100	24	6	1.3	0.65	0.65

### Fibra de carbono

La fibra de carbono es una fibra sintética constituida por la unión de miles de finos filamentos y compuesta principalmente por carbono (como mínimo contiene un 92 % en peso de carbono). Existen diferentes precursores pero el más utilizado a nivel industrial es el poliacrilonitrilo (PAN) con el que se consiguen las fibras de mejores prestaciones. Las fibras de carbono tienen un diámetro aproximado de 5-15 µm y

están constituidas por pequeños cristales de grafito. En un monocristal de grafito (Figura 4.1), los átomos de carbono están ordenados hexagonalmente, y las uniones entre los átomos dentro de cada plano son fuertes enlaces covalentes, mientras que las uniones entre planos son fuerzas de Van der Waals. Esto significa que los cristales son altamente anisotrópicos, de modo que, el módulo de Young en el plano puede tener valores muy altos, alrededor de los 900 GPa, mientras que en la dirección perpendicular al plano son bajos, del orden de 30 GPa. Esto implica que para obtener fibras de altos módulos y elevadas resistencias, los planos del grafito han de estar alineados paralelos al eje de la fibra. En la práctica, las unidades cristalinas son muy pequeñas y con muchos fallos y defectos estando asimismo imperfectamente alineados. El módulo de las fibras de carbono depende del grado de perfección de los cristales y de su alineación, que van a depender a su vez del tipo de proceso y de las condiciones utilizadas. Las imperfecciones en las alineaciones darán lugar a huecos de formas complejas que actuarán como concentradores de tensiones y que provocarán una reducción del valor de la resistencia.



**Figura 4.1:** Ordenación de los átomos de carbono en capas planas de grafito

Las fibras de carbono presentan las mejores propiedades mecánicas específicas de todos los tipos de fibras existentes en el mercado, siendo las más relevantes, su excelente resistencia a tracción y compresión, elevada resistencia a corrosión y fatiga bajo carga dinámica, bajo peso, buena tolerancia a altas temperaturas y su baja

expansión térmica. Son estas propiedades las que hacen de la fibra de carbono un material excepcional e idóneo para su uso como refuerzo en materiales compuestos.

En este trabajo, se ha utilizado una cinta unidireccional de fibra de carbono suministrada por INP 96, cuyas características se detallan en la Tabla 4.4:

**Tabla 4.4:** *Características de la cinta UD de fibra de carbono*

cinta UD fibra de carbono	
Peso, g m <sup>-2</sup>	340
Filamento, k	12
Espesor, mm	0.45
Ancho, mm	120

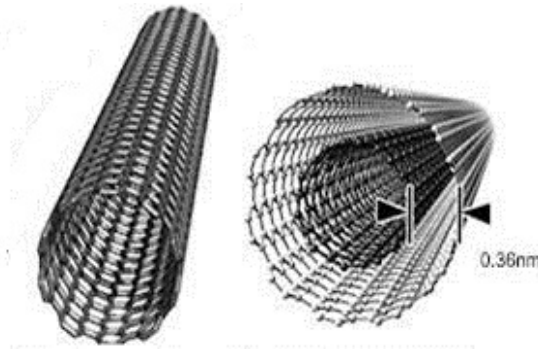
K indica el número de miles de filamentos por hilo que constituyen la fibra de carbono.

### **Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono (CNTs) son una forma alotrópica del carbono con una estructura atómica basada en átomos de carbono unidos covalentemente formando largos cilindros con diámetros típicos en el rango de los 1-50 nm y una amplia variedad de longitudes. Los CNTs consisten en un sistema unidimensional (1D) con propiedades únicas y excepcionales, tales como, una elevada relación de aspecto, alta área superficial, alta flexibilidad, baja densidad y una combinación de excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas [243-245], por lo que es un candidato ideal como refuerzo para materiales compuestos de altas prestaciones.

Dependiendo de su estructura, hay dos tipos de CNTs, de pared única (SWCNTs) y de pared múltiple (MWCNTs). SWCNTs consisten en una única lámina de grafeno enrollada en sí misma en forma de cilindro mientras que los MWCNTs están formados por dos o más cilindros concéntricos alrededor de un núcleo central hueco con una distancia interlaminar de 0.36 nm (Figura 4.2).

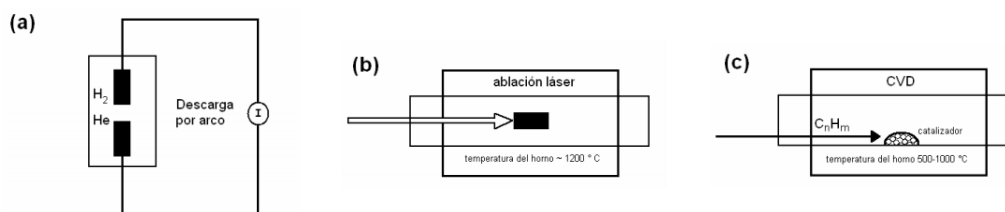




**Figura 4.2:** Esquema de un SWCNT (izquierda) y un MWCNT (derecha)

Los CNTs se sintetizan básicamente por tres técnicas: descarga por arco eléctrico, ablación láser y deposición química en fase de vapor (Figura 4.3) [246-249].

- *Descarga por arco eléctrico:* consiste en conectar dos barras de grafito de alta pureza como electrodos a una fuente de alimentación con voltajes de 20-50 V, separados unos milímetros. Al saltar una chispa de corriente DC entre las barras, el carbono se evapora en un plasma caliente de helio y parte del mismo se condensa en forma de nanotubos de carbono en el cátodo.
- *Ablación láser:* se usan pulsos de láser intensos para incinerar un blanco de carbono dopado con pequeñas cantidades de catalizador, níquel y cobalto, en un horno a 1200 °C y en atmósfera inerte. Este método produce SWCNTs de alta calidad pero el coste del láser es muy elevado y el proceso no es efectivo para una síntesis a gran escala.
- *Deposición química en fase de vapor (CVD):* consiste en la descomposición catalítica de una fuente de un gas hidrocarburo en un horno a altas temperaturas (500-1000 °C). Los CNTs sintetizados por este método tienen una menor cristalinidad que por los métodos anteriores, pero esta técnica permite controlar el diámetro y la longitud de los CNTs, permitiendo una producción a gran escala.



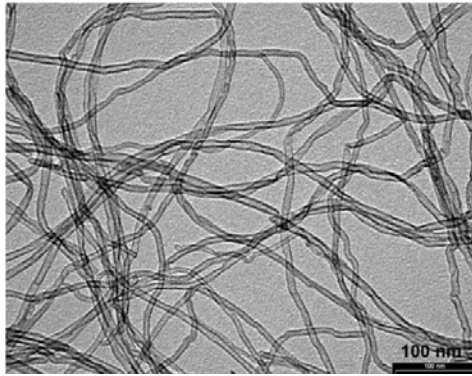
**Figura 4.3:** Métodos de crecimiento de nanotubos de carbono: a) descarga por arco eléctrico, b) ablación láser y c) deposición química en fase de vapor

Los nanotubos de carbono empleados en este trabajo fueron amablemente suministrados por la empresa Nanocyl S.A. Concretamente, se utilizaron nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) de la serie NC7000<sup>TM</sup> sintetizados a través del método de deposición química en fase de vapor. Sus principales características se detallan en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5:** Características estructurales de los MWCNTs Nanocyl NC7000<sup>TM</sup>

Propiedad	Valor	Método de ensayo
Diámetro promedio, nm	9.5	TEM
Longitud promedio, $\mu m$	1.5	TEM
Pureza del carbono, %	90	TGA
Óxidos metálicos, %	10	TGA
Área superficial, $m^2g^{-1}$	250-300	BET

En la imagen de microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.4), se observa la geometría flexible de los nanotubos NC7000<sup>TM</sup> con la característica alta relación de aspecto de estas nanopartículas.

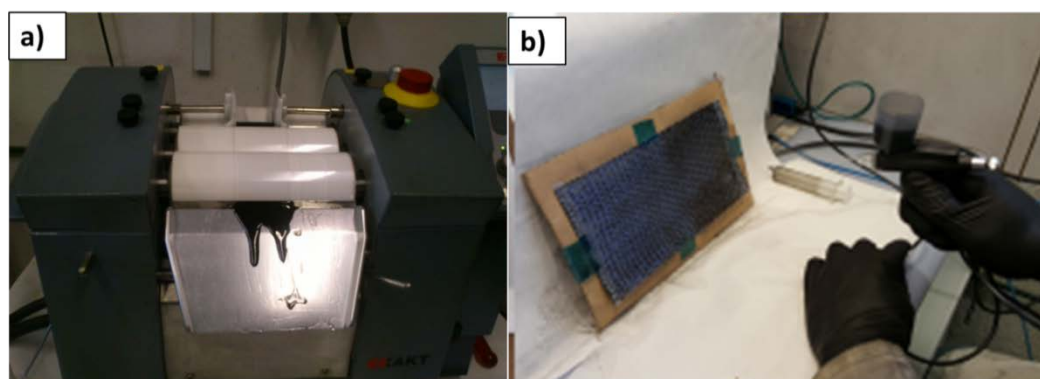


**Figura 4.4:** *Imagen TEM de los MWCNTs de la serie NC7000™*

#### 4.2.2 PROCESADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICOS

Los materiales compuestos jerárquicos se han preparado mediante un proceso de moldeo por infusión de resina asistida por vacío (VARI), en el que se han evaluado dos métodos para incorporar las nanopartículas:

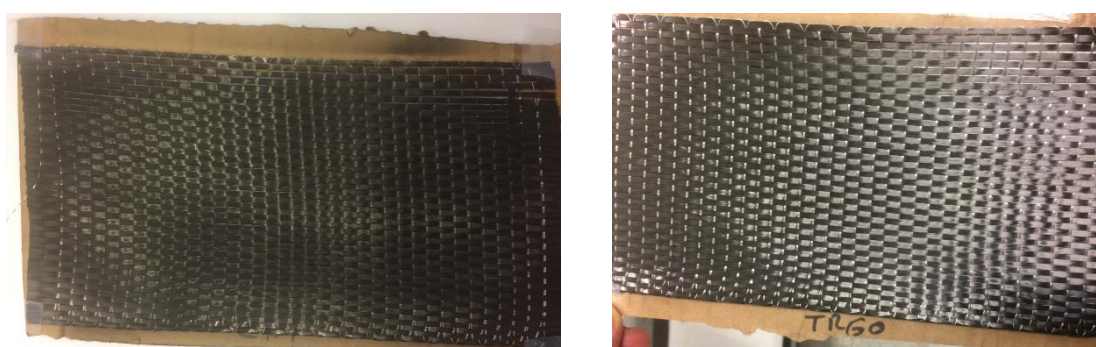
- i) **Nanocompuestos poliméricos:** las nanopartículas se incorporan directamente en la resina epoxi mediante un proceso de mezclado por calandra, siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 3. Posteriormente, se incorpora el endurecedor y la dispersión se infundiona a vacío impregnando las fibras de carbono secas (Figura 4.5a).
- ii) **Fibra modificada superficialmente:** una suspensión de las nanopartículas en etanol, a la concentración deseada, se adiciona sobre la superficie de las fibras de carbono mediante un proceso de aerografía (Figura 4.5b). Posteriormente, se infundiona el sistema de resina en base epoxi a vacío sobre las fibras de carbono modificadas superficialmente con las nanopartículas.



**Figura 4.5:** a) Mezclado por calandra y b) Aerografía de la superficie de las fibras

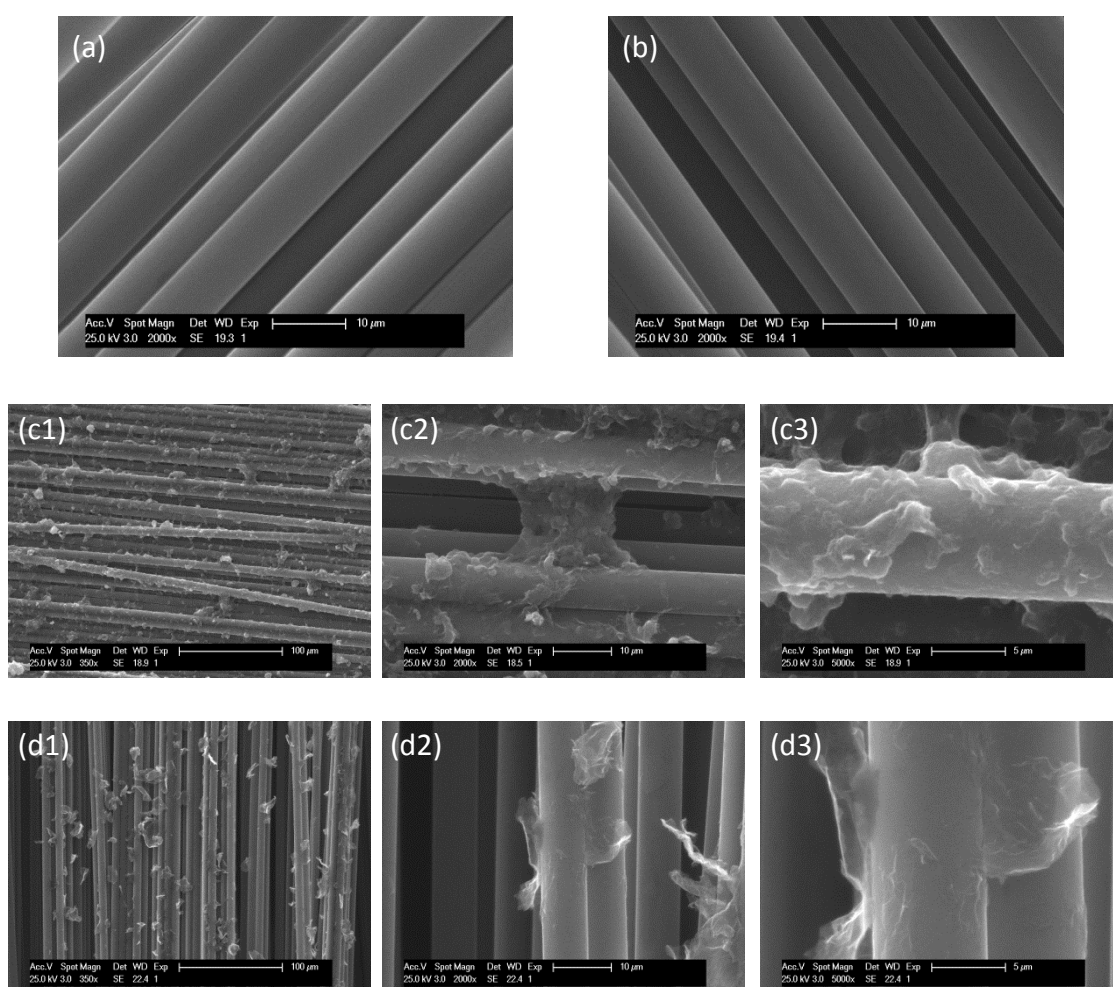
#### 4.2.2.1 Aerografía de las fibras de carbono

Para el proceso de aerografiado de la superficie de las fibras de carbono, se prepara una suspensión de las nanopartículas en etanol. La concentración de nanopartículas en el MCJ es de 0.5 y 1 % en peso respecto al contenido de la resina en el material compuesto. Se rocían 20 ml de la dispersión por cada lado de la fibra con una pistola (Figura 4.5b). La dispersión de las nanopartículas en etanol se mantiene en agitación constante en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente y en un recipiente cerrado hasta el momento de cargarse la pistola, para evitar la decantación de las nanopartículas en la suspensión. Una vez aerografiadas, las fibras se dejan secar en una estufa a 70 °C durante 30 minutos para eliminar el disolvente.



**Figura 4.6:** Láminas de fibra de carbono aerografiadas con una suspensión en etanol de a) nanotubos de carbono y b) grafeno

Como se aprecia en la Figura 4.6, a pesar del color negro de las fibras de carbono, el aerografiado con la suspensión de los nanotubos de carbono origina un color negro más mate en la superficie de las fibras en comparación con la dispersión del grafeno. Por otro lado, se observa que las fibras de carbono modificadas superficialmente con los nanotubos de carbono apenas manchan el papel de laboratorio por simple contacto mientras que las fibras modificadas con grafeno dejan ligeras manchas en el papel, lo que permite pensar que el nanotubo de carbono se adhiere físicamente mejor a la superficie de las fibras.



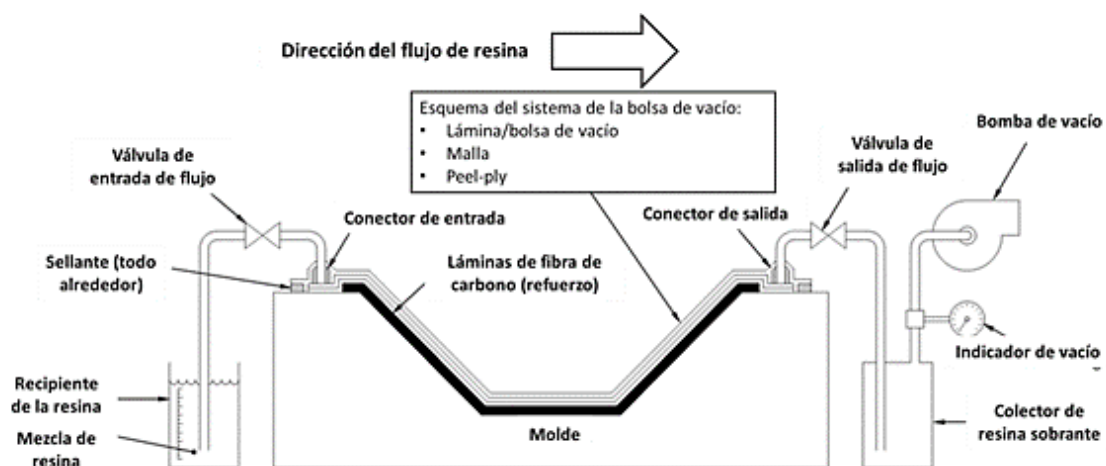
**Figura 4.7:** Imágenes de SEM de las fibras de carbono sin tratar (a), aerografiadas con etanol (b), modificadas superficialmente por aerografía de dispersiones al 1 % de nanotubos de carbono (c) y grafeno (d) a distintos aumentos

En la Figura 4.7, se observan las microfotografías tomadas por microscopia electrónica de barrido de la fibra de carbono original y modificada superficialmente por aerografía con dispersiones conteniendo un 1 % en peso de nanopartículas respecto al contenido de resina en el material compuesto. En primer lugar, se comprobó que el aerografiado solo con etanol no modificaba la superficie de las fibras. Por otro lado, se observó una dispersión homogénea de ambos tipos de nanopartículas a lo largo de la superficie de la fibra. En el caso de los CNTs, se aprecia una mayor población de nanopartículas, llegando a interaccionar entre fibras adyacentes.

Se puede concluir que la aerografía es un método sencillo y escalable para modificar superficialmente las fibras de carbono con nanopartículas.

#### 4.2.2.2 Proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARI)

El proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARI) es un método viable a nivel industrial para producir laminados estructurales de alta calidad, con bajo contenidos de poros y una alta fracción en volumen de fibra. Se considera un proceso a molde cerrado, en el que se prepara una bolsa de vacío y la diferencia de presión permite succionar la resina que impregna las fibras. En la Figura 4.8 se representa un esquema del proceso VARI.



**Figura 4.8:** Esquema del proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARI)

Entre las ventajas de este método de procesamiento destacan:

- i. Óptimo control de la relación fibra/resina en el laminado
- ii. Alta fracción en volumen de fibra
- iii. Buena compactación, buen acabado superficial
- iv. Laminados con alta resistencia
- v. Posibilidad de fabricar piezas muy grandes
- vi. Baja emisión de olores
- vii. Utillaje simple y económico

El principal inconveniente de este método de procesamiento es que la viscosidad de la resina debe ser relativamente baja, alrededor de 750 cP a temperatura ambiente, para que pueda fluir e impregnar las fibras por acción del vacío.

A continuación se describen las etapas del proceso de infusión:

#### *1. Preparación de la superficie del molde*

Para conseguir un excelente acabado superficial del laminado, es necesario cubrir la superficie del molde con agente desmoldeante. Se ha utilizado un tejido de fibra de vidrio y politetrafluoruro de etileno con adhesivo de silicona en una cara, denominado Tooltec A005, que evita que la resina se adhiera al molde. El Tooltec cubre la superficie de una lámina de cobre lisa que empleamos como molde (Figura 4.9a).

#### *2. Colocación de las fibras*

Se cortan las fibras con las dimensiones finales de la pieza, 250 mm de largo y 120 mm de ancho, y se disponen las capas necesarias en función del espesor que se desea obtener en el laminado para cada uno de los ensayos mecánicos. En este trabajo, se

han preparado laminados de 6 y 14 capas con las fibras dispuestas unidireccionalmente (Figura 4.9b).

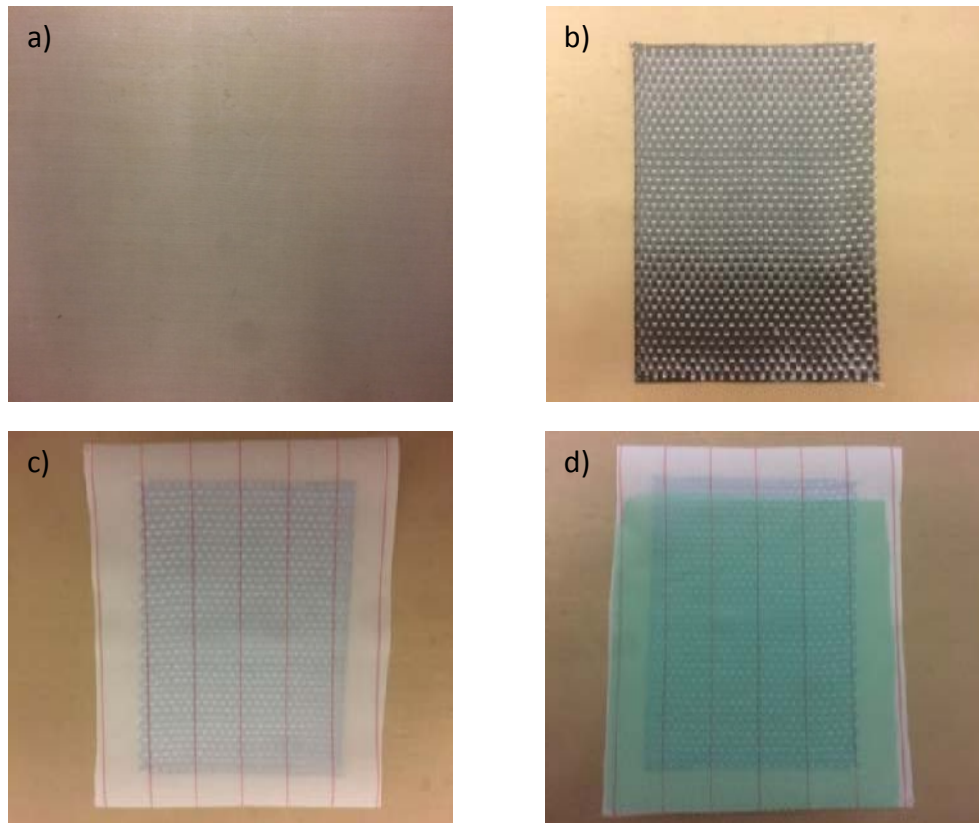
### *3. Aplicación de una capa de tejido pelable (peel-ply)*

Se coloca una capa de tejido de nylon 6,6 pelable-sangrador (peel-ply) EconoStitch 85 de alta temperatura sobre las capas de fibra externas. El peel-ply cubre toda la superficie de la fibra, como se observa en la Figura 4.9c. Debido a los procesos de limpieza a los que es sometido el tejido, éste se puede usar en contacto directo con el laminado sin originar problemas de contaminación. Este tejido evita que la malla de infusión se pegue a la fibra y, gracias a la textura de su trama, proporciona una cierta rugosidad en la superficie de la fibra de carbono, ideal para piezas que precisen un proceso posterior de pintado o encolado. Además, una vez finalizado el proceso de moldeo, el tejido permanecerá pegado a la superficie de la pieza hasta que se proceda a su retirada, actuando, por tanto, como un protector superficial de la pieza moldeada.

### *4. Colocación de la malla de infusión*

Para facilitar el proceso de infusión, se utiliza una malla de infusión que actúa como un canal de distribución de la resina, facilitando su flujo e impregnación en la fibra. Para conseguir un laminado con propiedades homogéneas, es necesario que la resina impregne por igual toda la superficie de las fibras, evitando tener áreas secas en la pieza. La malla de distribución se coloca sobre el peel-ply, dejándolo aproximadamente a 20 mm de la parte final de la fibra para evitar que el vacío succione rápidamente la resina, y ésta tenga tiempo suficiente para fluir e impregnar todas las capas de fibras (Figura 4.9d). Para facilitar el proceso de impregnación de las fibras, se han utilizado dos mallas de infusión, colocadas en las capas externas de las fibras de carbono.





**Figura 4.9:** Etapas del proceso de infusión, a) preparación del molde; b) colocación de las fibras; c) aplicación del tejido Peel-Ply y d) colocación de la malla de infusión

##### 5. Preparación de la bolsa de vacío

Esta es una etapa clave para conseguir una óptima infusión de la resina y una excelente compactación de los laminados (Figura 4.10). Se pueden distinguir las siguientes etapas:

###### i) Delimitación de la zona de infusión

La zona de infusión se delimita con masilla de cierre (Figura 4.10a). Hemos utilizado la masilla de cierre Tygavac TV-200-Y que permite ciclos de curados de hasta 204 °C, retirándose sin dejar residuos después del ciclo de curado tanto en utillajes metálicos como en el material compuesto. Esta masilla presenta una alta adherencia tanto a baja como a alta temperatura.

### *ii) Instalación de la línea de vacío*

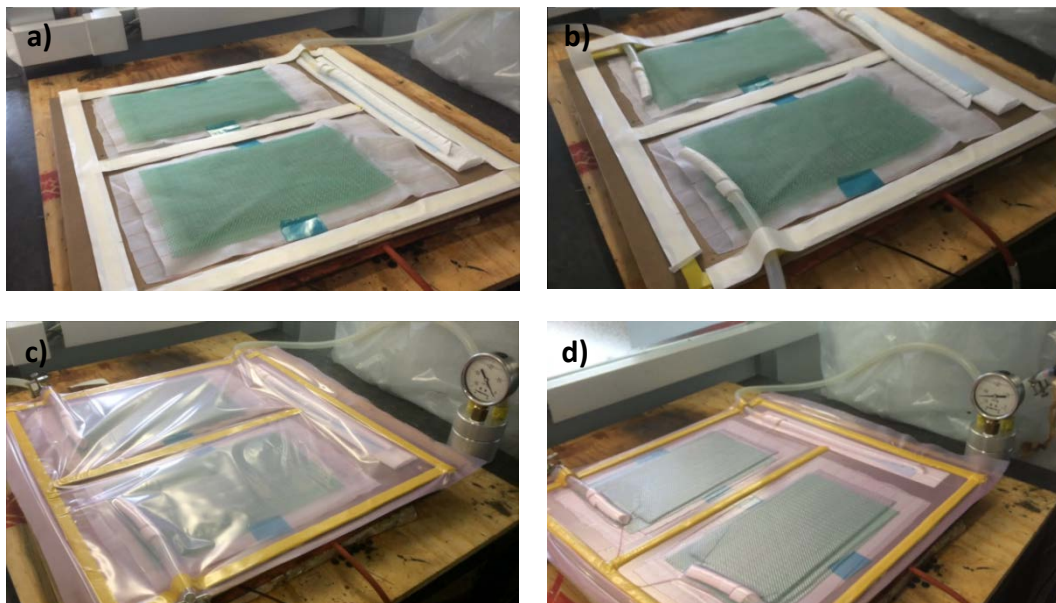
El vacío es la columna vertebral del sistema y requiere una planificación cuidadosa para garantizar que permanezca operativo y eficaz a lo largo de la infusión. Para la infusión de componentes simples y planos, una bomba de vacío capaz de alcanzar las 0.95 atmósferas es suficiente para garantizar un buen proceso de infusión. La bomba de vacío se conecta a un tubo de polietileno colocado en el interior de la bolsa de vacío. Este tubo se envuelve con tejido de absorción y aireación A-34 para evitar que la resina sobrante entre en el tubo (Figura 4.10a). No obstante, se coloca una trampa de vacío para evitar que la resina pueda llegar a entrar en la bomba de vacío. Si se quiere alcanzar una buena compactación del laminado, es necesario mantener la presión constante en el interior de la bolsa de vacío durante todo el proceso de infusión, la cual se ha controlado con un vacuómetro VG-063.

### *iii) Colocación de los perfiles de infusión*

Los perfiles de infusión garantizan un frente de flujo estable que permite que la resina se distribuya de manera homogénea en dirección longitudinal y transversal a lo largo de las fibras. En nuestro caso que el tamaño del laminado no es demasiado grande, un único perfil de infusión es suficiente para que la resina impregne todo el laminado. El perfil de infusión se coloca sobre la malla de distribución a 20 mm aproximadamente de las fibras (Figura 4.10b). Estos perfiles son tubos flexibles abiertos de polietileno en forma de espiral, que se conectan con un tubo de silicona que se introduce en el recipiente que contiene la resina. Los tubos quedan cerrados con una llave que se abre en el momento de la infusión para permitir la alimentación de la resina en el sistema. Hay que tener mucha precaución que el tubo siempre esté en contacto con la resina para evitar que entre aire en el sistema y provoque la formación de poros o huecos en el laminado.

*iv) Colocación de la bolsa de vacío*

Se coloca la bolsa de vacío que cubre todo el sistema. Se ha utilizado un film de vacío Tygavac WL-600-V apropiado para resinas epoxi y que permite curados a altas temperaturas, por encima de los 190 °C. El film se va pegando cuidadosamente a la masilla de cierre, evitando roturas o plegamientos en el film que provocarían fugas en el sistema o canales de distribución de la resina (Figura 4.10c). Por último, se aplica el vacío con una bomba a una presión de 0.95 atmósferas controlado por un vacuómetro (Figura 4.10d). Posteriormente, se cierra la línea de vacío para controlar que no se producen pérdidas de presión en el sistema, que provocarían una mala compactación del laminado.



**Figura 4.10:** *Etapas de la preparación de la bolsa de vacío: a) delimitación de la zona de infusión e instalación de la línea de vacío, b) colocación de los perfiles de infusión y c) colocación de la bolsa de vacío, y d) aplicación de la presión en la bolsa de vacío*

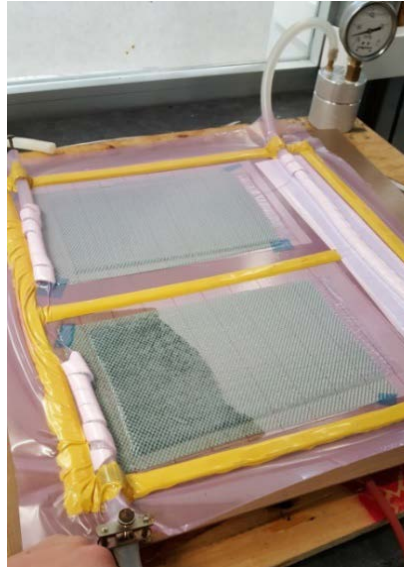
Una vez montado todo el sistema y controlado el vacío dentro de la bolsa, se infunde la resina. Previamente, la placa de cobre se calienta por debajo con una manta calefactora a 40 °C que se encuentra conectada a un equipo diseñado para la reparación de materiales compuestos en la industria aeronáutica, Hot-Bonder AHB

SZ16 de Aeroform (Figura 4.11). Esta manta nos permite realizar el curado y el postcurado del laminado en el propio sistema manteniendo constante el vacío.



**Figura 4.11:** Manta calefactora y equipo Hot Bonder

Para iniciar la infusión, se abre la llave de paso al máximo permitiendo la alimentación de la resina por succión del vacío. La resina avanza a través de la malla de distribución estableciendo un frente de flujo homogéneo en dirección longitudinal a la fibra, como se observa en la Figura 4.12. En menos de un minuto, la resina alcanza el final de la malla de distribución y toda la resina se incorpora en el sistema en aproximadamente 5 minutos. Una vez incorporada toda la resina, se cierra la llave de paso, teniendo mucho cuidado que no entre aire dentro de la bolsa de vacío, que provocaría la formación de poros o huecos en el laminado. Posteriormente, se mantiene el laminado a 40 °C durante 10 minutos para permitir que la resina fluya e impregne las capas de fibras. Transcurrido este tiempo, se cura el laminado siguiendo las indicaciones del suministrador de la resina: curado a 80 °C durante 90 minutos y un proceso de postcurado a 130 °C durante 120 minutos. En cada una de las etapas hasta alcanzar la temperatura deseada, se aumenta lentamente la temperatura a una velocidad de calentamiento de 2 °C min<sup>-1</sup>. Una vez terminado el proceso de postcurado, se deja enfriar el laminado, se retiran todos los materiales de infusión utilizados para preparar la bolsa de vacío y se extrae el laminado.



**Figura 4.12:** *Frente de flujo de la resina durante el proceso de infusión*

Siguiendo este protocolo, se han preparado todos los materiales compuestos jerárquicos estudiados en este trabajo, atendiendo al tipo de nanopartícula de carbono y a su concentración en el material compuesto, y al modo de incorporación de las nanopartículas, aerografía por spray o mezclado por calandra. En la Tabla 4.6, se detallan los materiales analizados en este estudio.

**Tabla 4.6:** *Materiales compuestos jerárquicos preparados por VARI*

Nomenclatura	Método incorporación nanopartícula	Tipo de nanopartícula	Porcentaje de nanopartícula, %
CBlanco	----	----	----
CG05	calandra	grafeno	0.5
CG1	calandra	grafeno	1.0
CCNT05	calandra	nanotubo	0.5
SG05	spray	grafeno	0.5
SG1	spray	grafeno	1.0
SCNT05	spray	nanotubo	0.5
SCNT1	spray	nanotubo	1.0

En el caso de los nanotubos de carbono, no se pudo preparar el material compuesto al 1 % en peso por el método de incorporación por calandra, ya que la viscosidad de la resina aumentó tanto que fue imposible infundir la resina.

Todos los materiales compuestos se prepararon con un porcentaje en peso de fibra de carbono del 75 % y un porcentaje en peso de nanopartícula del 0.5 y 1.0 %, respecto al sistema de resina en base epoxi en el material compuesto. En todos los laminados estudiados, las fibras se disponen unidireccionalmente y la infusión se realiza en dirección a las fibras. Las dimensiones finales de los laminados son de 250 mm de longitud, 120 mm de ancho y el espesor depende del ensayo mecánico a realizar. Para todos los ensayos mecánicos, se han utilizado laminados de 6 capas de fibra de carbono excepto para el análisis de la fractura interlaminar modo I, en el que se prepararon laminados con 14 capas de fibra de carbono. Para el análisis mecánico de los materiales estudiados, se prepararon 6 laminados de cada material compuesto.

#### 4.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Con el objetivo de analizar el efecto de la incorporación de una fase nanométrica a los materiales compuestos tradicionales de fibra de carbono continua o larga, se evaluaron las propiedades mecánicas y la morfología de las superficies de fractura de los distintos laminados preparados. En concreto, se analizaron las siguientes propiedades mecánicas:

- a) Comportamiento a tracción en dirección longitudinal a las fibras (0°) y transversal (90°)
- b) Cortadura plana (tracción de laminados  $\pm 45^\circ$  respecto a la dirección de las fibras)
- c) Resistencia a cortadura interlaminar aparente por el método de la viga corta
- d) Tenacidad a fractura interlaminar en modo I estático

La morfología de los materiales compuestos se evaluó mediante el análisis de la superficie de fractura de los laminados en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 (ESEM) a alto vacío operado a 30 kV.

El mecanizado de las piezas con las formas y dimensiones requeridas según las correspondientes normas para cada uno de los ensayos mecánicos, se realizó cuidadosamente con una cortadura Remet modelo TR60 (Figura 4.13), que incorpora un sistema refrigerante-lubricante de agua-taladrina, el cual es bombeado sobre el filo del disco de corte evitando que se produzcan grandes acumulaciones de calor que provocarían un rápido deterioro del material. En todos los casos, antes de preparar las probetas, se eliminaron 15 mm de cada lado del laminado para que el material sea lo más homogéneo posible.



**Figura 4.13:** Máquina cortadora Remet TR 60

#### 4.2.3.1 Comportamiento a tracción

Los ensayos a tracción de los materiales compuestos laminados se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D3039/D3039M-14 *“Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials”*. Mediante este análisis, se puede determinar el módulo de elasticidad longitudinal,  $E_1$  y transversal,  $E_2$ , así como las

resistencias a tracción del material en ambas direcciones. La forma y dimensiones de las probetas a tracción dependían de la dirección del ensayo respecto a la dirección de las fibras, longitudinal ( $0^\circ$ ) y transversal ( $90^\circ$ ) (Figura 4.14). En la Tabla 4.7, se especifican las dimensiones de las probetas:

**Tabla 4.7:** Dimensiones de las probetas para los ensayos a tracción

Dimensiones, mm	Longitudinal, $0^\circ$	Transversal, $90^\circ$
Longitud total	205	120
Ancho	20	20
Espesor	2	2
Distancia entre talones	125	60
Longitud de los talones	40	30
Espesor de los talones	2	2



**Figura 4.14:** Probetas para los ensayos a tracción: a)  $0^\circ$  y b)  $90^\circ$

Los extremos de las probetas se refuerzan con talones fabricados por piezas del propio material laminado a ensayar. La superficie de la probeta se frota con un papel abrasivo fino, se limpia la superficie con acetona y se pegan los talones a la superficie de la probeta con un adhesivo de alta elasticidad.

El análisis mecánico se realizó en una máquina de ensayos MTS modelo 810 a temperatura ambiente, a una velocidad de  $2 \text{ mm min}^{-1}$  con una célula de carga de 100



kN, utilizando un extensómetro MTS modelo 634-31F-24 con recorrido máximo de 4.5 mm, colocado en el centro de la probeta (Figura 4.15). Las probetas se sujetan con unas mordazas hidráulicas actuando sobre los talones de las probetas. Hay que tener cuidado para asegurar que la presión que ejercen las mordazas sea únicamente la suficiente para impedir que la probeta se deslice en la mordaza ya que si la presión es excesiva pueden llegar a causar la rotura de la probeta.



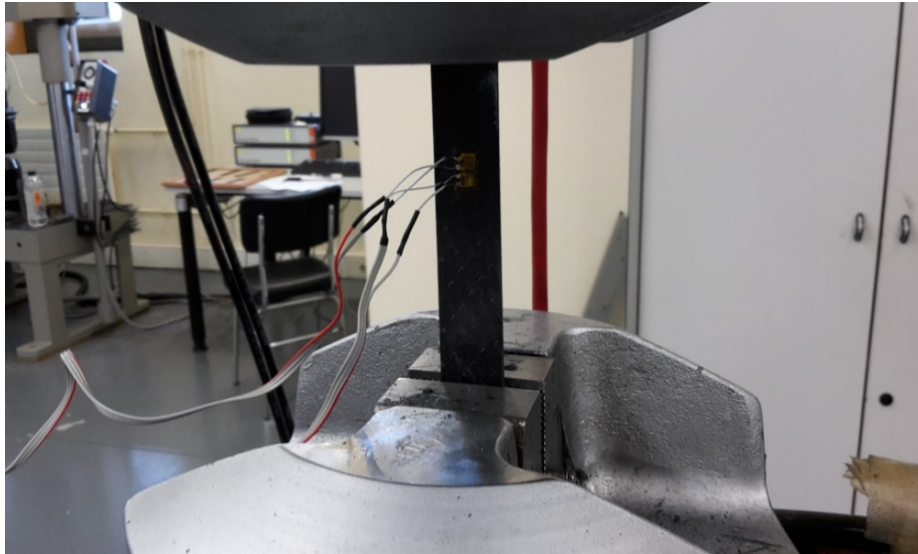
**Figura 4.15:** *Ensayo a tracción con extensómetro*

#### 4.2.3.2 Cortadura plana

Existen distintos métodos para determinar el comportamiento de un material compuesto a cortadura plana: i) de torsión, ii) métodos de cortadura directa donde se emplean ensayos de flexión sobre probeta entallada o de carriles y iii) métodos de cortadura indirecta que engloban ensayos a tracción sobre laminados  $\pm 45^\circ$  o  $\pm 10^\circ$ .

En este estudio, el comportamiento a cortadura plana de los materiales compuestos jerárquicos analizados, se llevó a cabo mediante ensayos mecánicos a tracción sobre laminados  $\pm 45^\circ$  siguiendo las condiciones de la norma ASTM D3518/D3518M-13 “*Standard Test Method for in-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test for a  $\pm 45^\circ$  Laminate*”. Este análisis permite calcular el módulo

de cortadura planar,  $G_{12}$ , y la resistencia a cortadura de los laminados. Se utilizó una máquina universal MTS modelo 810 a temperatura ambiente, a una velocidad de  $2 \text{ mm min}^{-1}$  con una célula de carga de 100 kN, utilizando bandas extensiométricas tipo roseta HBM 1-XY31-3/350 conectadas a un equipo de extensimetría portátil VISHAY modelo P3 (Figura 4.16).



**Figura 4.16:** *Ensayos de cortadura plana con galgas extensiométricas*

Las dimensiones de las probetas se indican en la siguiente Tabla 4.8. Se utilizan dos galgas extensiométricas pegadas a una de las caras de la probeta, localizadas en la región central, aproximadamente a un octavo de la anchura de la probeta, desde el extremo y en el punto medio situado entre los talones (Figura 4.17).

**Tabla 4.8:** Dimensiones de las probetas para los ensayos de cortadura plana

Dimensiones, mm	± 45°
Longitud total	140
Ancho	20
Espesor	2
Distancia entre talones	80
Longitud de los talones	30
Espesor de los talones	2

**Figura 4.17:** Probeta para ensayos de cortadura con las galgas extensiométricas

La tensión máxima a cortadura se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P}{2bd}$$

donde  $P$  es la carga máxima de la curva tensión-deformación,  $b$  es el ancho de la probeta y  $d$  es el espesor de la probeta.

Por su parte, el módulo a cortadura, se calcula de la pendiente de la curva tensión deformación, en la zona lineal, aplicando la siguiente ecuación:

$$G_{12} = \frac{\Delta \tau_{12}}{\Delta \gamma_{12}}$$

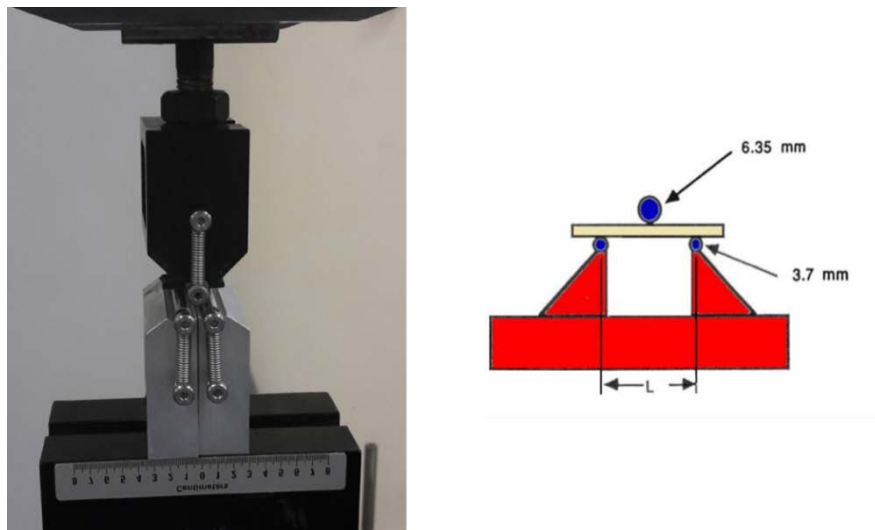
la deformación angular,  $\gamma_{12}$ , se calcula con las galgas extensiométricas:

$$\gamma_{12} = \varepsilon_L - \varepsilon_T$$

donde  $\varepsilon_L$  es la deformación longitudinal y  $\varepsilon_T$ , la deformación transversal.

#### 4.2.3.3 Cortadura interlaminar

Existen dos tipos de análisis para determinar la resistencia a cortadura interlaminar,  $\tau_{13}$  (ILSS) de un material compuesto: i) métodos de cortadura directa en los que se pueden utilizar probetas de doble entalla o de doble entalla en forma de V y ii) métodos de cortadura inducida, en los que se realizan ensayos a flexión sobre viga gruesa. Este último método es el que se ha utilizado para analizar la resistencia a cortadura interlaminar de los materiales estudiados, siguiendo la norma ASTM D2344/D2344M-16 *“Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates”*. Se ha utilizado una máquina universal MTS modelo 810, acoplado con una célula de carga de 1 kN y a una velocidad de  $1.3 \text{ mm min}^{-1}$ . La distancia entre apoyos,  $L$  fue de 8 mm, fijando una relación 4:1 con el espesor, para asegurar que el fallo es debido a cortadura (Figura 4.18). No obstante, el estado tensional es muy complejo y el fallo del material rara vez se produce solo por cortadura.



**Figura 4.18:** Ensayo de flexión a 3 puntos

Las dimensiones de las probetas son de 20 mm de longitud, 10 mm de ancho y 2 mm de espesor (Figura 4.19).



**Figura 4.19:** *Probetas utilizadas en los ensayos de flexión a 3 puntos*

Una limitación de este tipo de ensayos es que únicamente nos proporciona el valor de la resistencia a cortadura interlaminar,  $\tau_{13}$ , que se determina partir de las curvas de esfuerzo-deformación siguiendo la siguiente expresión:

$$\tau_{13} = \frac{3P}{4bh}$$

Donde  $P$  es la carga máxima,  $b$  y  $h$  la anchura y el espesor de la probeta, respectivamente.

#### 4.2.3.4 Tenacidad a fractura interlaminar en modo I estático

La mecánica de la fractura elástico lineal (MFEL) es la herramienta comúnmente utilizada a nivel científico e industrial para analizar el proceso de deslaminación en materiales compuestos. El crecimiento de la grieta o el avance de la deslaminación se produce cuando la tasa de relajación de la energía de deformación,  $G$ , supera un determinado valor,  $G_c$ . Este valor crítico,  $G_c$ , es la tenacidad de fractura interlaminar. Se pueden distinguir tres tenacidades de fractura,  $G_I$ ,  $G_{II}$  y  $G_{III}$ , correspondientes a los tres modos posibles de extensión de la grieta: apertura, cortadura y rasgado.

El método más utilizado para determinar la tenacidad de fractura interlaminar en modo I de materiales compuestos unidireccionales es el ensayo tipo DCB, double cantilever beam, según la norma ASTM D5528 “*Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*”, cuyo esquema se muestra en la Figura 4.20.



**Figura 4.20:** *Tenacidad a fractura interlaminar modo I*

Se aplica una carga en modo de apertura o modo I sobre una probeta en la que previamente se ha generado de manera artificial una grieta para iniciar el proceso de deslaminación a partir de la misma. La grieta se genera durante el propio proceso de fabricación de la probeta; para ello se coloca un inserto no adhesivo (en nuestro caso, se utilizó un film de politetrafluoretileno (PTFE), RF242B, de 13  $\mu\text{m}$  de espesor) entre las láminas centrales, para generar la deslaminación inicial. Se deben preparar laminados con un número par de láminas unidireccionales, en nuestro caso, se prepararon laminados de 14 capas de fibras de carbono en las que el inserto antiadherente se coloca en el plano medio del laminado, entre las capas 7 y 8 (Figura 4.21). Las dimensiones de las probetas son de 250 mm de longitud, 20 mm de ancho y 4 mm de espesor. El inserto, de 60 mm de longitud, está colocado desde la zona de infusión. Las superficies de los extremos de la probeta se preparan superficialmente mediante un lijado y desengrasado con acetona con objeto de conseguir una buena adhesión con las bisagras o talones.



**Figura 4.21:** *Inserto de PTFE entre las fibras de carbono*

Para poder visualizar el avance de la deslaminación durante el proceso, se pintaron los bordes de la probeta a partir del inserto, marcando los primeros 5 mm en intervalos de 1 mm. Se realiza a una velocidad de desplazamiento de  $1 \text{ mm min}^{-1}$  y se registran de manera continua la carga, el desplazamiento y el avance de la deslaminación con una precisión de  $\pm 0.5 \text{ mm}$ . Se debe anotar el punto donde comienza a observarse el avance de la deslaminación y debe pararse cuando la deslaminación haya avanzado entre 3 y 5 mm. Después de este proceso se debe descargar la probeta a una velocidad de  $25 \text{ mm min}^{-1}$  y se marca el punto final del preagrietamiento en ambos bordes de la probeta. La diferencia de longitud entre ambos bordes no debe ser superior a 2 mm, si esto sucede puede ser indicio de una falta de alineamiento de la probeta. Posteriormente, se carga nuevamente la probeta a la misma velocidad que en el caso anterior y se continúa hasta que se alcanza el máximo punto de deslaminación. Se registran la carga, desplazamiento y posición de la entalla. Durante el avance de la deslaminación, se debe anotar la posición de la grieta cada milímetro en los 5 primeros milímetros de avance. Después, se anota la posición cada 5 mm hasta que la grieta se haya propagado 45 mm y otra vez cada milímetro durante otros 5 mm de avance. De esta forma se registrará la posición de la grieta durante un avance de 50 mm desde el vértice de la pregrieta. De nuevo, la diferencia entre las grietas en ambos lados de la probeta no debería ser superior a 2 mm.

La tenacidad a fractura interlaminar,  $G_{IC}$  de los materiales compuestos se determinó por tres métodos de cálculo distintos: teoría de la viga modificada (TVM), calibración de la flexibilidad (CF) y calibración de la flexibilidad modificada (CFM).

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1 TRACCIÓN EN DIRECCIÓN LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL A LA FIBRA

Los resultados de los ensayos a tracción de los laminados en dirección longitudinal y transversal a la fibra se indican en la Tabla 4.9. Como es bien conocido, los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono continua exhiben una alta anisotropía debido a las excelentes propiedades de la fibra en dirección longitudinal. Como se observa en la Tabla, el módulo y la resistencia del material compuesto medidos en dirección longitudinal presentan valores muy superiores a los obtenidos en cualquier otra dirección. Las propiedades mecánicas medidas en la dirección longitudinal a la fibra están predominantemente dominadas por la fibra y el fallo en el laminado es inducido por la fractura de la fibra, no observándose diferencias significativas con la adición de las nanopartículas.

Como se comentó en el Capítulo 1, la mayoría de los estudios realizados, confirman que la incorporación de las nanopartículas tiene un efecto inapreciable sobre las propiedades mecánicas del laminado en dirección longitudinal [85-88]. Incluso, diferentes autores [87, 92] han observado un deterioro de las propiedades mecánicas del laminado al adicionar los nanotubos de carbono, debido a una mayor rigidización de la resina epoxi que provoca un aumento de la tensión alrededor de las fibras. Otro posible efecto negativo que se ha indicado, es que los CNTs tienden a aglomerarse dificultando la adhesión interfacial con la matriz, y actuando como microcentros de concentración de esfuerzos durante la reacción de curado. Estos defectos microestructurales localizados son los responsables de la aparición de fallos prematuros en el material [87].

Por su parte, las propiedades mecánicas de los laminados a 90 ° en dirección a la fibra, tampoco muestran variaciones importantes con la adición de las nanopartículas. Se observa que el módulo disminuye ligeramente en presencia de las nanopartículas, si bien la resistencia al igual que lo que sucedía en dirección longitudinal tiende a aumentar ligeramente, siendo este efecto reforzante más significativo al incorporar los nanotubos de carbono. Resultados similares han sido observados por otros autores [87, 250]. En concreto, Ci y cols. [250] analizaron las propiedades mecánicas de



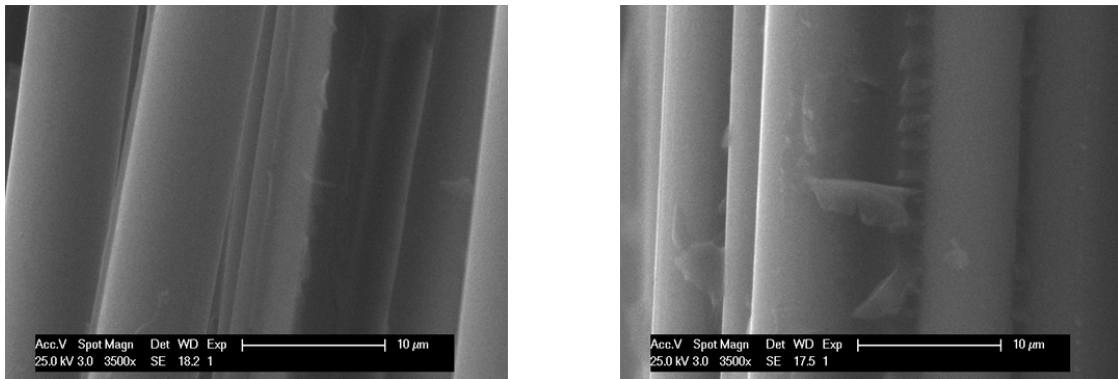
compuestos de resina epoxi-CNT usando resinas con diferentes resistencias, y observaron que si el módulo de la resina es superior a 2.45 GPa, la influencia de los CNTs sobre el módulo y la resistencia del material compuesto es prácticamente insignificante. En general, el fallo de un material compuesto en dirección transversal, se inicia en la matriz o en la interfase fibra/matriz. Gojny y cols. [10] reportaron que los CNTs pueden influir en el mecanismo de fallo, actuando como puentes, deslizamientos o parciales desuniones. Godara y cols. [87] observaron un aumento de la deformación del laminado al incorporar nanotubos de carbono de doble pared funcionalizados con amina debido a una mayor adhesión interfacial. En estas condiciones, en dirección transversal a la fibra, los CNTs favorecen la existencia de un proceso de parcial desunión o progresiva desunión, evitando el fallo catastrófico del material.

Como se aprecia en la Tabla 4.9, los resultados a tracción de los materiales analizados, son similares en cuanto al módulo y resistencia máxima, con pequeñas diferencias estadísticamente no significativas. Aunque es difícil obtener conclusiones definitivas, se puede pensar que los nanotubos de carbono tienen un mayor efecto reforzante que los TRGOs y que el método de incorporación de las nanopartículas, mezclado por calandra o aerografía, no influye en las propiedades a tracción del laminado. Por su parte, parece que el efecto reforzante de las nanopartículas disminuye a medida que aumenta la concentración en el laminado, observándose los mejores resultados a concentraciones de 0.5 % en peso.

**Tabla 4.9:** *Propiedades a tracción de los materiales estudiados*

Muestra	Longitudinal		Transversal	
	Módulo, $E_1$ GPa	Resistencia, MPa	Módulo, $E_2$ GPa	Resistencia, MPa
CBlanco	$128.2 \pm 4.2$	$1630.7 \pm 58.8$	$9.7 \pm 0.6$	$45.6 \pm 0.9$
CG05	$126.8 \pm 4.8$	$1726.0 \pm 20.4$	$8.6 \pm 0.5$	$41.5 \pm 1.6$
CG1	$126.1 \pm 3.2$	$1715.4 \pm 49.6$	$9.3 \pm 0.2$	$48.6 \pm 1.1$
CCNT05	$134.0 \pm 2.4$	$1723.5 \pm 46.1$	$8.8 \pm 0.2$	$48.0 \pm 0.9$
SG05	$120.7 \pm 4.0$	$1562.5 \pm 44.8$	$9.6 \pm 0.2$	$46.0 \pm 1.5$
SG1	$125.2 \pm 1.6$	$1660.1 \pm 73.2$	$8.8 \pm 0.3$	$44.8 \pm 0.5$
SCNT05	$127.5 \pm 6,5$	$1640.0 \pm 49.3$	$9.4 \pm 0.1$	$48.9 \pm 0.5$
SCNT1	$119.8 \pm 5,7$	$1514.0 \pm 36,9$	$8.7 \pm 0.2$	$48.0 \pm 1.5$

Las imágenes SEM de la superficie de fractura, muestran una buena interacción entre la fibra y la matriz, no encontrándose zonas de fibras secas sin resina (Figura 4.22).

**Figura 4.22:** *Imagen de fibras fuertemente unidas entre sí gracias a la interacción con la resina epoxi*

#### 4.3.2 CORTADURA PLANA

Para una orientación de la fibra de  $\pm 45^\circ$ , la carga aplicada en el laminado es soportada tanto por la fibra como la matriz. En la Tabla 4.10, se reflejan los resultados del análisis a tracción de los laminados a  $\pm 45^\circ$  en dirección a la fibra. Como se observa, las nanopartículas de carbono apenas tienen influencia sobre la tensión a cortadura del laminado, sin embargo, sí se observa un efecto reforzante en el valor del módulo de cortadura,  $G_{12}$ . Todos los laminados reforzados con las nanopartículas de carbono mejoran el módulo a cortadura en el plano del material compuesto, llegándose a alcanzar mejoras de prácticamente un 20 %. Es difícil obtener una conclusión de cuál es la nanopartícula más efectiva, ya que mientras en los materiales preparados por mezclado en calandra, los CNTs a baja concentración muestran un valor del módulo más alto, en los materiales preparados por aerografía, el grafeno parece que es la nanopartícula más reforzante. Lo que sí parece evidente es que la concentración óptima de nanopartícula en el material compuesto varía en función del método utilizado para incorporar las nanopartículas. Los materiales preparados por calandra muestran un aumento del valor del módulo a medida que aumenta la concentración de grafeno en el material.

Como se discutió en el Capítulo 3, el mezclado por calandra permite alcanzar una óptima dispersión del grafeno en la resina epoxi incluso a concentraciones más altas, hasta un 2 % en peso, lo que permite pensar que el grafeno se dispersará homogéneamente en el laminado. Desgraciadamente, no podemos corroborar estos resultados con los CNTs, ya que fue imposible infundir la resina con un 1 % en peso de CNT, debido como ya se ha explicado, a un drástico aumento de la viscosidad de la resina.

Sin embargo, en los materiales compuestos jerárquicos preparados por aerografía, las mejores propiedades se alcanzan a menores concentraciones de nanopartícula, 0.5 % en peso respecto de la resina, disminuyendo las propiedades drásticamente al aumentar la concentración de nanopartícula en el material. Como se observó por microscopia electrónica de barrido (Figura 4.7), las fibras de carbono modificadas superficialmente por aerografía muestran una gran población de nanopartículas,

llegando a formar aglomerados entre las fibras, que probablemente son los responsables de esta pérdida del módulo a cortadura, que viene acompañado además, con un descenso de la resistencia a cortadura del material.

Se puede deducir que en el método de mezclado por calandra, el porcentaje óptimo de nanopartícula viene limitado por el aumento de la viscosidad de la resina, mientras que en los materiales preparados por aerografía, la limitación viene dada por la formación de aglomerados en la superficie de las fibras. No obstante, sería interesante analizar un mayor rango de concentraciones, que permitiera optimizar el porcentaje de nanopartícula en el material jerárquico.

**Tabla 4.10:** *Propiedades a cortadura de los materiales estudiados*

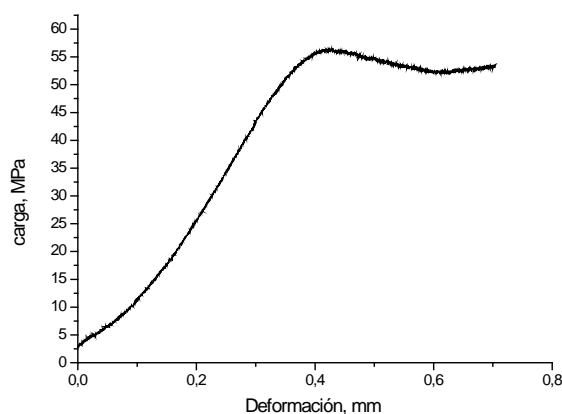
<b>Muestra</b>	<b>Módulo a cortadura, <math>G_{12}</math> MPa</b>	<b>Resistencia a cortadura, MPa</b>
CBlanco	$4249.6 \pm 109.7$	$32.3 \pm 0.3$
CG05	$4458.6 \pm 112.4$	$28.2 \pm 0.2$
CG1	$5077.9 \pm 123.7$	$33.1 \pm 0.5$
CCNT05	$4938.2 \pm 63.8$	$32.0 \pm 0.2$
SG05	$4937.0 \pm 88.7$	$31.3 \pm 0.2$
SG1	$4257.3 \pm 71.4$	$29.0 \pm 0.4$
SCNT05	$4648.0 \pm 151.1$	$31.2 \pm 0.3$
SCNT1	$4286.4 \pm 82.1$	$28.2 \pm 0.2$

Aunque las mejoras obtenidas no son muy notables, es importante destacar, que la mayoría de los trabajos reportados en la literatura [22] muestran un efecto prácticamente insignificante de los nanotubos de carbono sobre el comportamiento a cortadura en el laminado, e incluso algunos autores [87] observaron un descenso del módulo y de la resistencia a cortadura del material en presencia de nanotubos de carbono sin funcionalizar y funcionalizados con amina.

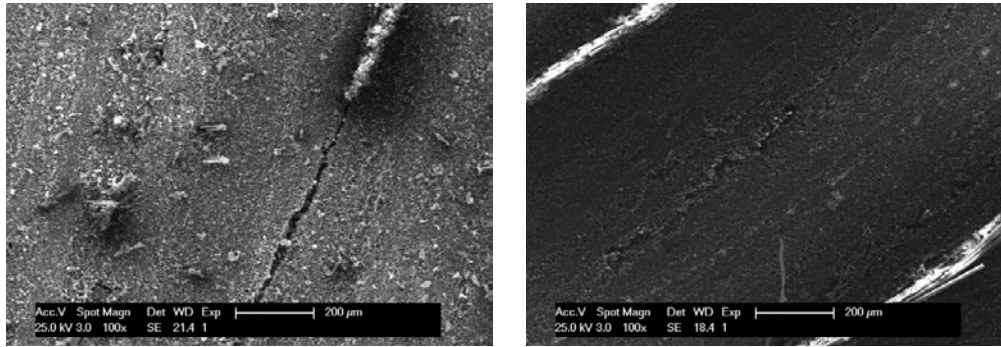
### 4.3.3 CORTADURA INTERLAMINAR

Una de las principales limitaciones de los materiales compuestos de fibra de carbono continua es su baja resistencia interlaminar, ILSS, debido a una pobre interacción entre la superficie prácticamente inerte de la fibra de carbono y la resina epoxi, que limita su campo de aplicación. Como se comentó en la parte experimental, las condiciones del ensayo a flexión a tres puntos sobre viga gruesa, se fijaron para intentar que el fallo se produzca únicamente por cortadura, no obstante, es un método complejo y otros mecanismos de fallo como la tracción o compresión pueden ocurrir.

En la Figura 4.23, se muestra una curva de carga-deformación representativa del comportamiento de los materiales analizados, donde se observa un claro aumento de la carga a bajas deformaciones, posteriormente se mantiene constante con la deformación, hasta sufrir una pequeña caída en el valor de la resistencia a mayores deformaciones. Este tipo de curvas indican que además del fallo por cizalla interlaminar se originan otros mecanismos de fallo que contribuyen a la rotura del material, como la aparición de microgrietas en la resina (Figura 4.24). Similares microfotografías se observan en todos los laminados.



**Figura 4.23:** *Curvas representativas de los ensayos a cortadura interlaminar*



**Figura 4.24:** Imágenes SEM de modo de fallo por cortadura interlaminar (izquierda) y microgrietas en la resina (derecha)

Como se aprecia en la Tabla 4.11, todos los materiales compuestos jerárquicos muestran una mayor resistencia interlaminar en relación al material compuesto sin reforzar, llegando a alcanzar aumentos de más del 15 %. Este aumento en el valor de la resistencia se puede atribuir a un aumento del área de contacto entre la fibra de carbono y la matriz debido a la presencia de las nanopartículas. Este efecto es más significativo cuando se utilizaron los nanotubos de carbono como nanoreforzo, debido probablemente, a la mayor población de nanopartículas sobre la superficie de las fibras.

**Tabla 4.11:** Resistencia interlaminar,  $ILSS$  de los materiales analizados

Muestra	Resistencia interlaminar, $ILSS$ , MPa
CBlanco	$52.2 \pm 1.6$
CG05	$52.6 \pm 1.2$
CG1	$55.2 \pm 1.1$
CCNT05	$57.4 \pm 1.0$
SG05	$57.7 \pm 1.5$
SG1	$54.2 \pm 2.2$
SCNT05	$60.3 \pm 1.4$
SCNT1	$56.5 \pm 1.3$

Al igual que sucedía en los ensayos a cortadura en el plano, se observa una clara diferencia en la concentración óptima de nanopartícula en función del método de incorporación. Cuando se utiliza el procedimiento de mezclado por calandra, se observa que la resistencia interlaminar aumenta gradualmente con el porcentaje de nanopartícula mientras que en el procedimiento por aerografía, se aprecia que la resistencia más alta se obtiene a concentraciones del 0.5 % en peso para ambas nanopartículas, disminuyendo al aumentar la concentración. Por otro lado, aunque las diferencias no son muy significativas, sí parece que los laminados preparados con las fibras modificadas superficialmente por aerografía muestran una mayor resistencia interlaminar en comparación con los preparados por mezclado en calandra. Esta mejora en la resistencia interlaminar de los materiales compuestos laminados es similar a las observadas por otros autores [22, 24, 54, 87, 89, 111, 116, 142, 251-252].

En general, las estrategias que más se han empleado son la modificación superficial de las fibras de carbono mediante crecimiento de los nanotubos de carbono por CVD y la funcionalización química de los CNTs para mejorar la adhesión interfacial. Recientemente, Wang y cols. [114] han desarrollado una nueva estrategia basada en la formación de una red interpenetrada de MWCNTs y SWCNTs en la interfase fibra de carbono/resina epoxi, haciendo crecer in-situ los MWCNTs sobre la superficie de la fibra y dispersando homogéneamente los SWCNTs en la resina epoxi adicionando Bisfenol A diglicil acrilato injertado con poliimida, PI-BDA como agente dispersante.

#### 4.3.4 TENACIDAD A FRACTURA

Para estudiar el efecto del grafeno en el avance de la grieta de los materiales compuestos, se realizaron los ensayos de fractura interlaminar en modo I. El cálculo de la tenacidad a fractura,  $G_{IC}$ , se determinó mediante tres métodos de cálculo: teoría de la viga modificada (TVM), calibración de la flexibilidad (CF) y calibración de la flexibilidad modificada (CFM) (Tabla 4.12). Sólo se han analizado los materiales compuestos reforzados con grafeno e incorporados por spray. En este caso, y viendo los resultados obtenidos en las anteriores propiedades, se prepararon también materiales a una menor concentración de grafeno, 0.1 % en peso.

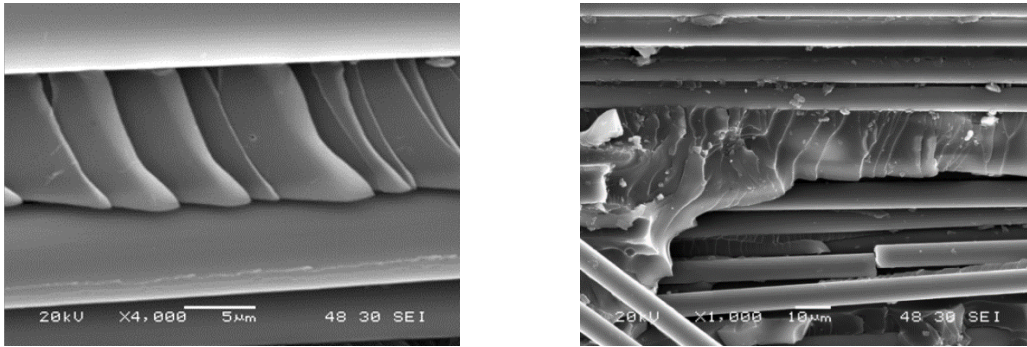
**Tabla 4.12:** Resultados de la tenacidad a fractura,  $G_{IC}$ 

Muestra	TVM	CF	CFM
Blanco	651,29	673,78	653,17
SG01	747,66	768,38	828,09
SG05	503,68	542,28	500,86
SG1	378,35	383,05	369,83

Los resultados muestran un notable aumento de la tenacidad a fractura del material al incorporar un 0.1 % de grafeno, llegando a alcanzar mejoras de más de un 20 %. Sin embargo, se observa una drástica pérdida de las propiedades a medida que aumenta la concentración de grafeno en el material compuesto. Estos resultados parecen coincidir con el resto de las propiedades mecánicas analizadas, donde en general, las muestras preparadas por spray muestran mejores propiedades a concentraciones más bajas empeorando al aumentar la concentración del refuerzo.

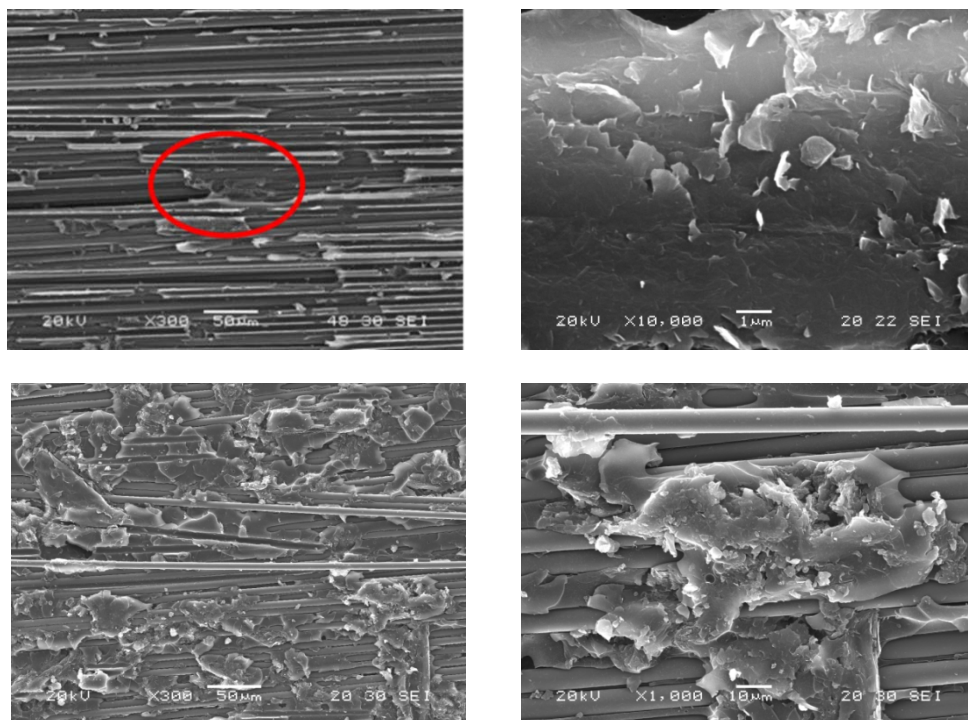
Se realizó el análisis fractográfico por SEM de las muestras extraídas de la zona cercana al inserto para determinar el modo de fallo, sitio de inicio, dirección y crecimiento de la grieta. Todas las muestras presentaban las típicas “*river markings*” propias de los ensayos en modo I (Figura 4.25), que nos dan información del lugar de inicio y del avance de la grieta principal. Esto ocurre debido a que a pesar de que los distintos frentes de grieta pueden iniciar y progresar en planos ligeramente diferentes, y a medida que avanzan encuentran pequeñas perturbaciones en el plano de fractura que favorecen la convergencia de todos, dando información de la dirección de la grieta principal [253-255]. El grafeno no afecta sustancialmente el proceso de fractura, si bien parece que el tamaño de las “*river markings*” es mayor, lo que puede dar lugar a un aumento de la tenacidad.





**Figura 4.25:** Típicas *river markings* de los ensayos a tenacidad en modo I: material compuesto sin reforzar (izquierda) y con 0.1 % de grafeno (derecha)

En el caso de los materiales compuestos jerárquicos, se aprecian zonas de agregados debido a la presencia del grafeno, lo cual es más evidente al aumentar la concentración de nanopartícula (Figura 4.26). La formación de estos agregados son los responsables del descenso de la energía a fractura en el material compuesto.



**Figura 4.26:** Fractografía de los materiales con 0.1 % (superior) y 1 % (inferior) de grafeno

#### 4.4 CONCLUSIONES

Se ha observado que los métodos utilizados para incorporar el grafeno, mezclado por calandra y aerografía, son sencillos, escalables y óptimos para preparar materiales compuestos jerárquicos. La limitación de la calandra viene dado por el aumento de la viscosidad de la resina que limita el posterior proceso de infusión. Por su parte, la aerografía permite incorporar mayores concentraciones de nanopartículas.

Los resultados mecánicos obtenidos no son especialmente significativos pero sin embargo, las mejoras observadas en los ensayos a cortadura y tenacidad son prometedoras, para continuar el trabajo en este campo. La mayoría de los trabajos publicados se han centrado en el uso de los CNTs como fase nanométrica. En este trabajo, no se han observado diferencias significativas en el efecto de ambas nanopartículas sobre las propiedades del material compuesto, si bien los CNTs tienen el inconveniente de aumentar más la viscosidad de la resina en relación al grafeno, lo que limita su uso para procesos de infusión de resina a vacío.

Tampoco se han observado diferencias importantes entre ambos métodos de incorporación de las nanopartículas. No obstante, si se observa que mientras en los materiales preparados por calandra, las propiedades del material aumentan gradualmente con la concentración, en los fabricados mediante aerografía, las mejores propiedades se alcanzan a concentraciones más bajas. Incluso, en el caso de la tenacidad a fractura, la incorporación de tan solo un 0.1 % en peso de grafeno mejoró la resistencia en más de un 20 %. No obstante, se aprecia un sensible deterioro de las propiedades al aumentar la concentración de las nanopartículas, debido a la formación de aglomerados en la superficie de la fibra. Para intentar solucionar este problema, se pretende utilizar en un futuro un sistema de aerografiado automatizado que disperse la nanopartícula lo más homogéneamente posible a lo largo de toda la superficie de la fibra.

**CAPÍTULO 5.**

**CONCLUSIONES GENERALES Y**

**LÍNEAS FUTURAS**



En esta Tesis Doctoral, se han desarrollado nuevos materiales compuestos jerárquicos mediante la inclusión del TRGO como fase nanométrica a materiales compuestos convencionales de resina epoxi y fibra de carbono continua. En un primero momento, se evaluó la estructura y morfología de diferentes TRGOs obtenidos por oxidación del grafito natural utilizando dos métodos de oxidación, Brodie y Hummers, y la posterior, reducción/exfoliación térmica del óxido de grafito a distintas temperaturas, 700, 1000 y 2000 °C. Posteriormente, se analizó el efecto de los diferentes TRGOs sobre la dispersión, y propiedades mecánicas y físicas del nanocompuesto resina epoxi/TRGO. Por último, se prepararon los materiales compuestos jerárquicos mediante un proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARI) teniendo en cuenta dos métodos de incorporación del TRGO en el material compuesto, mezclado por calandra o modificación superficial de la fibra por aerografía.

A partir de los resultados obtenidos y las discusiones llevadas a cabo, las conclusiones generales que se pueden extraer son:

- Es posible sintetizar TRGOs “*a medida*” de distintos tamaños y área superficial, con una estructura y funcionalidad precisa, controlando el proceso de oxidación del grafito natural y la reducción térmica del óxido de grafito.
- El método de Hummers introduce una mayor cantidad de grupos oxigenados pero se eliminan más fácilmente con la temperatura que los producidos por el método de Brodie, lo que hace que se restaure la estructura  $Csp^2$  de la red de carbono al tratarlo térmicamente.
- Los TRGOs obtenidos por el método de Brodie están constituidos por láminas de menor tamaño y de mayor área superficial.
- A medida que aumenta la temperatura de exfoliación, disminuye la cantidad de grupos oxigenados, disminuye el área superficial y aumenta la relación  $I_D/I_G$  en el TRGO.
- El mejor método para dispersar el TRGO en una resina epoxi es mediante mezclado por calandra, utilizándose varios ciclos donde se va aumentando la velocidad y disminuyendo la distancia entre los rodillos progresivamente, para

aumentar la cizalla del proceso. El proceso desaglomera las nanopartículas obteniéndose una dispersión homogénea del TRGO en la resina.

- Es posible obtener nanocompuestos con propiedades “*a la carta*” mediante el control de la estructura y la morfología del TRGO.
- Para obtener materiales con buenas prestaciones mecánicas es conveniente utilizar TRGOs reducidos a bajas temperaturas, 700 °C y oxidados por el método de Hummers.
- Los materiales con mejores propiedades transporte se obtienen con los TRGOs sintetizados por el método de oxidación de Brodie y reduciendo el GO a 2000 °C.
- El mezclado por calandra y la aerografía son dos métodos sencillos y fácilmente escalables para incorporar las nanopartículas de carbono a materiales compuestos convencionales. Mediante la aerografía es posible incorporar una mayor cantidad de nanopartículas en el material compuesto, mientras que en el mezclado por calandra la limitación viene dada por el aumento de la viscosidad de la resina, que se produce aproximadamente, con el 1 % en peso de nanopartícula. No se han observado diferencias importantes entre ambos métodos en las propiedades del material compuesto jerárquico.
- El método de infusión de resina asistida por vacío es un método eficaz para la preparación de materiales compuestos jerárquicos con una estructura homogénea.
- El TRGO no tiene un efecto significativo en las propiedades mecánicas dominadas por la fibra, pero sí actúa como refuerzo en las propiedades a través del espesor. La resistencia a cortadura interlaminar y la tenacidad a fractura interlaminar en modo I aumentan alrededor de un 20 % con la incorporación de pequeñas cantidades de TRGO, inferior al 0.5 % en peso en relación al contenido de resina en el material compuesto.

- No se observaron diferencias significativas entre el TRGO y los nanotubos de carbono, si bien los nanotubos tienen el inconveniente de aumentar más la viscosidad de la resina.

- **Líneas futuras**

Los resultados en dirección al espesor del material compuesto son esperanzadores como para continuar trabajando en esta línea. La idea es seguir trabajando en las siguientes líneas:

- *Optimizar la concentración de TRGO en el material compuesto jerárquico.* Es necesario estudiar un mayor rango de concentraciones que nos permita controlar las propiedades finales del material.
- *Automatizar el proceso de aerografía.* Mediante este método no hay una limitación para incorporar una mayor cantidad de TRGO. No obstante, sí se ha observado la formación de aglomerados en la superficie de la fibra de carbono. Sería conveniente automatizar el proceso de manera que la dispersión del TRGO en la superficie de las fibras sea lo más homogéneo posible sin depender de la persona que lo realiza.
- *Orientar el TRGO mediante la aplicación de campos externos.* La orientación del TRGO en la dirección al espesor mejoraría las propiedades finales del material compuesto. La idea es aplicar campos eléctricos externos durante el proceso de infusión o durante el proceso de curado del laminado. Hay que estudiar el voltaje óptimo que se le aplica al material.
- *Utilizar preimpregnados en vez de fibras unidireccionales.* Un factor clave para mejorar las propiedades del material es localizar el TRGO en la interfase entre capas adyacentes. La idea es incorporar el TRGO al preimpregnado mediante un proceso a mano o por deposición de manera que durante la compactación del laminado, el TRGO puede migrar entre las capas de fibras favoreciendo su unión.
- *Preparar preimpregnados con el TRGO ya incorporado.* Los preimpregnados suponen el material de futuro en los materiales compuestos estructurales

debido a sus altas prestaciones. La idea es incorporar el TRGO en la resina mediante un mezclado por calandra e impregnar los hilos de la fibra de carbono.

- *Detección de daños en la estructura.* El TRGO además de proporcionar una mejora en las propiedades mecánicas del material aporta funcionalidad, tanto conductividad eléctrica como térmica. La idea es poder detectar, localizar y cuantificar el daño en componentes estructurales de forma remota mediante medidas de la variación de la resistencia eléctrica del propio material.
- *Capacidad de autoreparación de la estructura.* La idea es evaluar la capacidad de auto-reparación del TRGO mediante la aplicación de estímulos externos.



## **BIBLIOGRAFÍA**



1. Studart, A. R.; Erb, R. M.; Libanori, R., *Bioinspired hierarchical composites*. In *Hybrid and hierarchical composite materials*, Kim, C.-S.; Randow, C.; Sano, T., Eds. Springer International. **2015**, 287-318.
2. Reznikov, N.; Shahar, R.; Weiner, S., *Bone hierarchical structure in three dimensions*. *Acta Biomaterialia* **2014**, 10, 3815-3826.
3. Fratzl, P.; Weinkamer, R., *Nature's hierarchical materials*. *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 1263-1334.
4. Lakes, R., *Materials with structural hierarchy*. *Nature* **1993**, 361, 511-515.
5. Genin, G. M.; Kent, A.; Birman, V.; Wopenka, B.; Pasteris, J. D.; Marquez, P. J.; Thomopoulos, S., *Functional grading of mineral and collagen in the attachment of tendon to bone*. *Biophysical Journal* **2009**, 97, 976-985.
6. Espinosa, H. D.; Juster, A. L.; Latourte, F. J.; Loh, O. Y.; Gregoire, D.; Zavattieri, P. D., *Tablet-level origin of toughening in abalone shells and translation to synthetic composite materials*. *Nature Communications* **2011**, 2, 173.
7. Barthelat, F.; Espinosa, H. D., *An experimental investigation of deformation and fracture of nacre—mother of pearl*. *Experimental Mechanics* **2007**, 47, 311-324.
8. Qian, H.; Greenhalgh, E. S.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A., *Carbon nanotube-based hierarchical composites: A review*. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 4751-4762.
9. Tong, L.; Mouritz, A. P.; Bannister, M., *3d fibre reinforced polymer composites*. Elsevier: **2002**.
10. Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Fiedler, B.; Bauhofer, W.; Schulte, K., *Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2005**, 36, 1525-1535.

11. Rahatekar, S.; Koziol, K.; Butler, S.; Elliott, J.; Shaffer, M.; Mackley, M.; Windle, A., *Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes*. Journal of Rheology **2006**, 50, 599-610.
12. Fan, Z.; Hsiao, K.-T.; Advani, S. G., *Experimental investigation of dispersion during flow of multi-walled carbon nanotube/polymer suspension in fibrous porous media*. Carbon **2004**, 42, 871-876.
13. Sadeghian, R.; Gangireddy, S.; Minaie, B.; Hsiao, K.-T., *Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-i delamination resistance*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2006**, 37, 1787-1795.
14. Montazeri, A.; Javadpour, J.; Khavandi, A.; Tcharkhtchi, A.; Mohajeri, A., *Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites*. Materials & Design **2010**, 31, 4202-4208.
15. Rafiee, M. A.; Yavari, F.; Rafiee, J.; Koratkar, N., *Fullerene-epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading*. Journal of Nanoparticle Research **2011**, 13, 733-737.
16. Liao, Y.-H.; Marietta-Tondin, O.; Liang, Z.; Zhang, C.; Wang, B., *Investigation of the dispersion process of swnts/sc-15 epoxy resin nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A **2004**, 385, 175-181.
17. Wu, Z.; Mitra, S., *Length reduction of multi-walled carbon nanotubes via high energy ultrasonication and its effect on their dispersibility*. Journal of Nanoparticle Research **2014**, 16, 1-7.
18. Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z.-Z.; Koratkar, N., *Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content*. ACS Nano **2009**, 3, 3884-3890.
19. Hsieh, T. H.; Kinloch, A. J.; Taylor, A. C.; Sprenger, S., *The effect of silica nanoparticles and carbon nanotubes on the toughness of a thermosetting epoxy polymer*. Journal of Applied Polymer Science **2011**, 119, 2135-2142.

- 
20. Kovacs, J. Z.; Velagala, B. S.; Schulte, K.; Bauhofer, W., *Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites*. Composites Science and Technology **2007**, 67, 922-928.
21. Moisala, A.; Li, Q.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H., *Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites*. Composites Science and Technology **2006**, 66, 1285-1288.
22. Fan, Z.; Santare, M. H.; Advani, S. G., *Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2008**, 39, 540-554.
23. Rana, S.; Alagirusamy, R.; Joshi, M., *Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2011**, 42, 439-445.
24. Chandrasekaran, V. C. S.; Advani, S. G.; Santare, M. H., *Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites*. Carbon **2010**, 48, 3692-3699.
25. Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon **2006**, 44, 1624-1652.
26. Abdelhalim, A.; Abdellah, A.; Scarpa, G.; Lugli, P., *Fabrication of carbon nanotube thin films on flexible substrates by spray deposition and transfer printing*. Carbon **2013**, 61, 72-79.
27. Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Köpke, U.; Fiedler, B.; Schulte, K., *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content*. Composites Science and Technology **2004**, 64, 2363-2371.
28. Thostenson, E. T.; Chou, T.-W., *Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites*. Carbon **2006**, 44, 3022-3029.

29. Jiménez-Suárez, A.; Campo, M.; Gaztelumendi, I.; Markaide, N.; Sánchez, M.; Ureña, A., *The influence of mechanical dispersion of mwcnt in epoxy matrix by calendering method: Batch method versus time controlled*. Composites Part B: Engineering **2013**, 48, 88-94.
30. Jiménez-Suárez, A.; Campo, M.; Sánchez, M.; Romón, C.; Ureña, A., *Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendering dispersion effectiveness in a low viscosity resin for varim processes*. Composites Part B: Engineering **2012**, 43, 3482-3490.
31. Chang, L.; Friedrich, K.; Ye, L.; Toro, P., *Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites*. Journal of Materials Science **2009**, 44, 4003-4012.
32. Yasmin, A.; Luo, J.-J.; Daniel, I. M., *Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites*. Composites Science and Technology **2006**, 66, 1182-1189.
33. Chatterjee, S.; Wang, J. W.; Kuo, W. S.; Tai, N. H.; Salzmänn, C.; Li, W. L.; Hollertz, R.; Nüesch, F. A.; Chu, B. T. T., *Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites*. Chemical Physics Letters **2012**, 531, 6-10.
34. Chatterjee, S.; Nafezarefi, F.; Tai, N.; Schlagenhauf, L.; Nüesch, F.; Chu, B., *Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites*. Carbon **2012**, 50, 5380-5386.
35. Starkova, O.; Chandrasekaran, S.; Prado, L. A. S. A.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Schulte, K., *Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability **2013**, 98, 519-526.
36. Prolongo, S. G.; Jimenez-Suarez, A.; Moriche, R.; Ureña, A., *In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets*. Composites Science and Technology **2013**, 86, 185-191.

- 
37. Ladani, R. B.; Wu, S.; Kinloch, A. J.; Ghorbani, K.; Zhang, J.; Mouritz, A. P.; Wang, C. H., *Multifunctional properties of epoxy nanocomposites reinforced by aligned nanoscale carbon*. Materials & Design **2016**, 94, 554-564.
38. Moriche, R.; Prolongo, S. G.; Sánchez, M.; Jiménez-Suárez, A.; Sayagués, M. J.; Ureña, A., *Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods*. Composites Part B: Engineering **2015**, 72, 199-205.
39. Matthews, F. L.; Rawlings, R. D., *Composite materials: Engineering and science*. Elsevier: **1999**.
40. Jelf, P.; Fleck, N., *Compression failure mechanisms in unidirectional composites*. Journal of Composite Materials **1992**, 26, 2706-2726.
41. Thostenson, E. T.; Li, W. Z.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Chou, T. W., *Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites*. Journal of Applied Physics **2002**, 91, 6034-6037.
42. Kai-Hsuan, H.; Shinn-Shyong, T.; Wen-Shyong, K.; Bingqing, W.; Tse-Hao, K., *Growth of carbon nanofibers on carbon fabric with ni nanocatalyst prepared using pulse electrodeposition*. Nanotechnology **2008**, 19, 295602.
43. Zhu, S.; Su, C.-H.; Lehoczy, S.; Muntele, I.; Ila, D., *Carbon nanotube growth on carbon fibers*. Diamond and Related Materials **2003**, 12, 1825-1828.
44. Hung, K.-H.; Tzeng, S.-S.; Kuo, W.-S.; Wei, B.; Ko, T.-H., *Growth of carbon nanofibers on carbon fabric with ni nanocatalyst prepared using pulse electrodeposition*. Nanotechnology **2008**, 19, 295602.
45. Yamamoto, N.; John Hart, A.; Garcia, E. J.; Wicks, S. S.; Duong, H. M.; Slocum, A. H.; Wardle, B. L., *High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites*. Carbon **2009**, 47, 551-560.

46. Jo, S.; Huang, J.; Chen, S.; Xiong, G.; Wang, D.; Ren, Z., *Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena **2005**, 23, 2363-2368.
47. Cesano, F.; Bertarione, S.; Scarano, D.; Zecchina, A., *Connecting carbon fibers by means of catalytically grown nanofilaments: Formation of carbon– carbon composites*. Chemistry of materials **2005**, 17, 5119-5123.
48. Susi, T.; Nasibulin, A. G.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I., *Cvd synthesis of hierarchical 3d mwcnt/carbon-fiber nanostructures*. Journal of Nanomaterials **2008**, 2008, 425195.
49. Garcia, E.; Wardle, B.; Johnhart, A.; Yamamoto, N., *Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown in situ*. Composites Science and Technology **2008**, 68, 2034-2041.
50. Qian, H.; Bismarck, A.; Greenhalgh, E.; Shaffer, M. S. P., *Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation*. Composites. Part A, Applied science and manufacturing **2010**, 41A, 1107-1114.
51. Shafranska, O.; Voronov, A.; Kohut, A.; Wu, X.-F.; Akhatov, I., *Polymer–metal complexes as a catalyst for the growth of carbon nanostructures*. Carbon **2009**, 47, 3137-3139.
52. Li; Li, W. Z.; Wang, D. Z.; Yang, S. X.; Wen, J. G.; Ren, Z. F., *Controlled growth of carbon nanotubes on graphite foil by chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters **2001**, 335, 141-149.
53. García, E. J.; Hart, A. J.; Wardle, B. L., *Long carbon nanotubes grown on the surface of fibers for hybrid composites*. AIAA Journal **2008**, 46, 1405-1412.
54. Kepple, K. L.; Sanborn, G. P.; Lacasse, P. A.; Gruenberg, K. M.; Ready, W. J., *Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes*. Carbon **2008**, 46, 2026-2033.



- 
55. Dikonimos Makris, T.; Makris, T.; Giorgi, R.; Lisi, N.; Pilloni, L.; Salernitano, E.; De-Riccardis, M. F.; Carbone, D., *Carbon nanotube growth on pan- and pitch-based carbon fibres by hfcvd*. Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures **2005**, 13, 383-392.
56. Qian, H.; Bismarck, A.; Greenhalgh, E. S.; Kalinka, G.; Shaffer, M. S. P., *Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: The potential assessed at the single fiber level*. Chemistry of materials **2008**, 20, 1862-1869.
57. Mathur; Mathur, R. B.; Chatterjee, S.; Singh, B. P., *Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties*. Composites Science and Technology **2008**, 68, 1608-1615.
58. Zhao, Z.-G.; Ci, L.-J.; Cheng, H.-M.; Bai, J.-B., *The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers*. Carbon **2005**, 43, 663-665.
59. Zhang, Q.; Qian, W.; Xiang, R.; Yang, Z.; Luo, G.; Wang, Y.; Wei, F., *In situ growth of carbon nanotubes on inorganic fibers with different surface properties*. Materials Chemistry and Physics **2008**, 107, 317-321.
60. Qian, H.; Bismarck, A.; Greenhalgh, E. S.; Shaffer, M. S. P., *Synthesis and characterisation of carbon nanotubes grown on silica fibres by injection cvd*. Carbon **2010**, 48, 277-286.
61. Qian, H.; Bismarck, A.; Greenhalgh, E.; Shaffer, M. S. P., *Carbon nanotube grafted silica fibres: Characterising the interface at the single fibre level*. Composites Science and Technology **2010**, 70, 393-399.
62. Boskovic, B. O.; Golovko, V. B.; Cantoro, M.; Kleinsorge, B.; Chuang, A. T. H.; Ducati, C.; Hofmann, S.; Robertson, J.; Johnson, B. F. G., *Low temperature synthesis of carbon nanofibres on carbon fibre matrices*. Carbon **2005**, 43, 2643-2648.
63. Chen, L. H.; AuBuchon, J. F.; Daraio, C.; Ye, X. R.; Gapin, A.; Jin, S.; Wang, C. M., *Growth of aligned carbon nanotubes on carbon microfibers by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Applied physics letters **2006**, 88, 033103.

64. Chi, Y.; Chu, J.; Chen, M.; Li, C.; Mao, W.; Piao, M.; Zhang, H.; Liu, B. S.; Shi, H., *Directly deposited graphene nanowalls on carbon fiber for improving the interface strength in composites*. Applied physics letters **2016**, 108, 211601.
65. Zhao, J.; Liu, L.; Guo, Q.; Shi, J.; Zhai, G.; Song, J.; Liu, Z., *Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers*. Carbon **2008**, 46, 380-383.
66. De Greef, N.; Zhang, L.; Magrez, A.; Forró, L.; Locquet, J.-P.; Verpoest, I.; Seo, J. W., *Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the cvd parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers*. Diamond and Related Materials **2015**, 51, 39-48.
67. Boccaccini, A. R.; Cho, J.; Roether, J. A.; Thomas, B. J. C.; Jane Minay, E.; Shaffer, M. S. P., *Electrophoretic deposition of carbon nanotubes*. Carbon **2006**, 44, 3149-3160.
68. An, Q.; Rider, A. N.; Thostenson, E. T., *Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties*. Carbon **2012**, 50, 4130-4143.
69. Bekyarova, E.; Thostenson, E.; Yu, A.; Kim, H.; Gao, J.; Tang, J.; Hahn, H.; Chou, T.-W.; Itkis, M.; Haddon, R., *Multiscale carbon nanotube– carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites*. Langmuir **2007**, 23, 3970-3974.
70. Chen, Y.; Zhang, X.; Yu, P.; Ma, Y., *Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 3031-3035.
71. Wu, J.; Chen, J.; Zhao, Y.; Liu, W.; Zhang, W., *Effect of electrophoretic condition on the electromagnetic interference shielding performance of reduced graphene oxide-carbon fiber/epoxy resin composites*. Composites Part B: Engineering **2016**, 105, 167-175.
72. Huang, S.-Y.; Wu, G.-P.; Chen, C.-M.; Yang, Y.; Zhang, S.-C.; Lu, C.-X., *Electrophoretic deposition and thermal annealing of a graphene oxide thin film on carbon fiber surfaces*. Carbon **2013**, 52, 613-616.

- 
73. Chen, J.; Zhao, D.; Ge, H.; Wang, J., *Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application*. Construction and Building Materials **2015**, 84, 66-72.
74. Hong, S.; Jung, S.; Kang, S.; Kim, Y.; Chen, X.; Stankovich, S.; Ruoff, S. R.; Baik, S., *Dielectrophoretic deposition of graphite oxide soot particles*. Journal of nanoscience and nanotechnology **2008**, 8, 424-427.
75. An, S. J.; Zhu, Y.; Lee, S. H.; Stoller, M. D.; Emilsson, T.; Park, S.; Velamakanni, A.; An, J.; Ruoff, R. S., *Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition*. The Journal of Physical Chemistry Letters **2010**, 1, 1259-1263.
76. He, X.; Zhang, F.; Wang, R.; Liu, W., *Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers*. Carbon **2007**, 45, 2559-2563.
77. Peng, Q.; He, X.; Li, Y.; Wang, C.; Wang, R.; Hu, P.; Yan, Y.; Sritharan, T., *Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly (amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites*. Journal of Materials Chemistry **2012**, 22, 5928-5931.
78. Laachachi, A.; Vivet, A.; Nouet, G.; Doudou, B. B.; Poilane, C.; Chen, J.; Ayachi, M. H., *A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber*. Materials Letters **2008**, 62, 394-397.
79. Davis, D. C.; Whelan, B. D., *An experimental study of interlaminar shear fracture toughness of a nanotube reinforced composite*. Composites Part B: Engineering **2011**, 42, 105-116.
80. Zhu, J.; Imam, A.; Crane, R.; Lozano, K.; Khabashesku, V. N.; Barrera, E. V., *Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength*. Composites Science and Technology **2007**, 67, 1509-1517.

81. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.; Hone, J., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science **2008**, 321, 385-393.
82. Rafiee, J.; Rafiee, M. A.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N., *Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films*. Advanced Materials **2010**, 22, 2151-2154.
83. Zhang, X.; Wan, S.; Pu, J.; Wang, L.; Liu, X., *Highly hydrophobic and adhesive performance of graphene films*. Journal of Materials Chemistry **2011**, 21, 12251-12258.
84. Grimmer, C. S.; Dharan, C. K. H., *High-cycle fatigue of hybrid carbon nanotube/glass fiber/polymer composites*. Journal of Materials Science **2008**, 43, 4487.
85. Iwahori, Y.; Ishiwata, S.; Sumizawa, T.; Ishikawa, T., *Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2005**, 36, 1430-1439.
86. Yokozeiki, T.; Iwahori, Y.; Ishiwata, S.; Enomoto, K., *Mechanical properties of cfrp laminates manufactured from unidirectional prepregs using cscnt-dispersed epoxy*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2007**, 38, 2121-2130.
87. Godara, A.; Mezzo, L.; Luizi, F.; Warriar, A.; Lomov, S. V.; van Vuure, A. W.; Gorbatikh, L.; Moldenaers, P.; Verpoest, I., *Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites*. Carbon **2009**, 47, 2914-2923.
88. Qiu, J.; Zhang, C.; Wang, B.; Liang, R., *Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites*. Nanotechnology **2007**, 18, 275708.
89. Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Fiedler, B.; Schulte, K., *Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—a comparative study*. Composites Science and Technology **2005**, 65, 2300-2313.
90. Davis, D. C.; Wilkerson, J. W.; Zhu, J.; Hadjiev, V. G., *A strategy for improving mechanical properties of a fiber reinforced epoxy composite using functionalized carbon nanotubes*. Composites Science and Technology **2011**, 71, 1089-1097.

- 
91. Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Yu, A.; Itkis, M. E.; Fakhruddinov, D.; Chou, T.-W.; Haddon, R. C., *Functionalized single-walled carbon nanotubes for carbon fiber-epoxy composites*. The Journal of Physical Chemistry C **2007**, 111, 17865-17871.
92. Sánchez, M.; Campo, M.; Jiménez-Suárez, A.; Ureña, A., *Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by varim*. Composites Part B: Engineering **2013**, 45, 1613-1619.
93. Knoll, J. B.; Riecken, B. T.; Kosmann, N.; Chandrasekaran, S.; Schulte, K.; Fiedler, B., *The effect of carbon nanoparticles on the fatigue performance of carbon fibre reinforced epoxy*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2014**, 67, 233-240.
94. Kandare, E.; Khatibi, A. A.; Yoo, S.; Wang, R.; Ma, J.; Olivier, P.; Gleizes, N.; Wang, C. H., *Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2015**, 69, 72-82.
95. Mannov, E.; Schmutzler, H.; Chandrasekaran, S.; Viets, C.; Buschhorn, S.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Schulte, K., *Improvement of compressive strength after impact in fibre reinforced polymer composites by matrix modification with thermally reduced graphene oxide*. Composites Science and Technology **2013**, 87, 36-41.
96. Wang, P.-N.; Hsieh, T.-H.; Chiang, C.-L.; Shen, M.-Y., *Synergetic effects of mechanical properties on graphene nanoplatelet and multiwalled carbon nanotube hybrids reinforced epoxy/carbon fiber composites*. Journal of Nanomaterials **2015**, 2015, 7.
97. Qin, W.; Vautard, F.; Drzal, L. T.; Yu, J., *Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber-matrix interphase*. Composites Part B: Engineering **2015**, 69, 335-341.
98. Drzal, L.; Madhukar, M., *Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties*. Journal of Materials Science **1993**, 28, 569-610.

99. Vautard, F.; Ozcan, S.; Meyer, H., *Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2012**, 43, 1120-1133.
100. Major, L.; Janusz, M.; Kot, M.; Lackner, J.; Major, B., *Development and complex characterization of bio-tribological cr/crn+ ac: H (doped cr) nano-multilayer protective coatings for carbon–fiber-composite materials*. RSC Advances **2015**, 5, 9405-9415.
101. Yuan, H.; Wang, C.; Zhang, S.; Lin, X., *Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite*. Applied Surface Science **2012**, 259, 288-293.
102. Sharma, M.; Gao, S.; Mäder, E.; Sharma, H.; Wei, L. Y.; Bijwe, J., *Carbon fiber surfaces and composite interphases*. Composites Science and Technology **2014**, 102, 35-50.
103. Thakre, P.; Lagoudas, D.; Zhu, J.; Barrera, E.; Gates, T., *Processing and characterization of epoxy/swcnt/woven fabric composites*. In *47th aiaa/asme/asce/ahs/asc structures, structural dynamics, and materials conference*, American Institute of Aeronautics and Astronautics: **2006**.
104. Zhang, F.-H.; Wang, R.-G.; He, X.-D.; Wang, C.; Ren, L.-N., *Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid*. Journal of Materials Science **2009**, 44, 3574-3577.
105. Ma, L.; Wang, J.; Marconnet, A. M.; Barbati, A. C.; McKinley, G. H.; Liu, W.; Chen, G., *Viscosity and thermal conductivity of stable graphite suspensions near percolation*. Nano letters **2014**, 15, 127-133.
106. Lv, P.; Feng, Y.-y.; Zhang, P.; Chen, H.-m.; Zhao, N.; Feng, W., *Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers*. Carbon **2011**, 49, 4665-4673.
107. Zhang, X.; Fan, X.; Yan, C.; Li, H.; Zhu, Y.; Li, X.; Yu, L., *Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide*. ACS applied materials & interfaces **2012**, 4, 1543-1552.

- 
108. Zhang, J.; Ju, S.; Jiang, D.; Peng, H.-X., *Reducing dispersity of mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites by introducing multi-walled carbon nanotubes*. Composites Part B: Engineering **2013**, 54, 371-376.
109. Siddiqui, N. A.; Khan, S. U.; Kim, J.-K., *Experimental torsional shear properties of carbon fiber reinforced epoxy composites containing carbon nanotubes*. Composite Structures **2013**, 104, 230-238.
110. Shekar, K. C.; Prasad, B. A.; Prasad, N. E., *Interlaminar shear strength of multi-walled carbon nanotube and carbon fiber reinforced, epoxy – matrix hybrid composite*. Procedia Materials Science **2014**, 6, 1336-1343.
111. Wu, G.; Ma, L.; Liu, L.; Wang, Y.; Xie, F.; Zhong, Z.; Zhao, M.; Jiang, B.; Huang, Y., *Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers*. Composites Part B: Engineering **2015**, 82, 50-58.
112. Fan, W.; Li, J.-l.; Zheng, Y.-y., *Improved thermo-oxidative stability of three-dimensional and four-directional braided carbon fiber/epoxy hierarchical composites using graphene-reinforced gradient interface layer*. Polymer Testing **2015**, 44, 177-185.
113. Li, Y.; Zhang, H.; Peijs, T.; Bilotti, E., *Graphene delivery systems for hierarchical fiber reinforced composites*. MRS Advances **2016**, 1, 1339-1344.
114. Wang, Y.; Raman Pillai, S. K.; Che, J.; Chan-Park, M. B., *High interlaminar shear strength enhancement of carbon fiber/epoxy composite through fiber-and matrix-anchored carbon nanotube networks*. ACS applied materials & interfaces **2017**.
115. Kousourakis, A.; Mouritz, A.; Bannister, M., *Interlaminar properties of polymer laminates containing internal sensor cavities*. Composite Structures **2006**, 75, 610-618.
116. Böger, L.; Wichmann, M. H.; Meyer, L. O.; Schulte, K., *Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix*. Composites Science and Technology **2008**, 68, 1886-1894.

117. Sager, R. J.; Klein, P. J.; Lagoudas, D. C.; Zhang, Q.; Liu, J.; Dai, L.; Baur, J. W., *Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of t650 carbon fiber in an epoxy matrix*. Composites Science and Technology **2009**, 69, 898-904.
118. Hsieh, T.-H.; Chen, W.-J.; Chiang, C.-L.; Shen, M.-Y., *Environmental aging effect on interlaminar properties of graphene nanoplatelets reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates*. Journal of Reinforced Plastics and Composites **2016**, 0731684416637219.
119. Hibbs, M. F.; Tse, M. K.; Bradley, W. L., *Interlaminar fracture toughness and real-time fracture mechanism of some toughened graphite/epoxy composites*. In *Toughened composites*, ASTM International: **1987**.
120. Choi, Y.-K.; Sugimoto, K.-i.; Song, S.-M.; Gotoh, Y.; Ohkoshi, Y.; Endo, M., *Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers*. Carbon **2005**, 43, 2199-2208.
121. Lam, P.; Piggott, M., *The durability of controlled matrix shrinkage composites*. Journal of Materials Science **1989**, 24, 4068-4075.
122. Piggott, M.; Lam, P.; Lim, J.; Woo, M., *The internal pressure, mechanical properties, and water absorption of carbon fibre composites with spiro-epoxy copolymer matrices*. Composites Science and Technology **1985**, 23, 247-262.
123. Chandrasekaran, V. C. S.; Santare, M. H.; Krishnan, P.; Advani, S. G., *Amino functionalization of mwnts and their effect on ilss of hybrid nanocomposites*. Composite Interfaces **2011**, 18, 339-355.
124. Chandrasekaran, V.; Advani, S.; Santare, M., *Influence of resin properties on interlaminar shear strength of glass/epoxy/mwnt hybrid composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2011**, 42, 1007-1016.
125. Chen, L.; Jin, H.; Xu, Z.; Li, J.; Guo, Q.; Shan, M.; Yang, C.; Wang, Z.; Mai, W.; Cheng, B., *Role of a gradient interface layer in interfacial enhancement of carbon fiber/epoxy hierarchical composites*. Journal of Materials Science **2015**, 50, 112-121.



- 
126. Arai, M.; Noro, Y.; Sugimoto, K.-i.; Endo, M., *Mode i and mode ii interlaminar fracture toughness of cfrp laminates toughened by carbon nanofiber interlayer*. Composites Science and Technology **2008**, 68, 516-525.
127. Li, Y.; Hori, N.; Arai, M.; Hu, N.; Liu, Y.; Fukunaga, H., *Improvement of interlaminar mechanical properties of cfrp laminates using vgcfr*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2009**, 40, 2004-2012.
128. Garcia, E. J.; Wardle, B. L.; John Hart, A., *Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2008**, 39, 1065-1070.
129. Bortz, D. R.; Merino, C.; Martin-Gullon, I., *Mechanical characterization of hierarchical carbon fiber/nanofiber composite laminates*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2011**, 42, 1584-1591.
130. Mujika, F.; Vargas, G.; Ibarretxe, J.; De Gracia, J.; Arrese, A., *Influence of the modification with mwcnt on the interlaminar fracture properties of long carbon fiber composites*. Composites Part B: Engineering **2012**, 43, 1336-1340.
131. Thakre, P. R.; Lagoudas, D. C.; Riddick, J. C.; Gates, T. S.; Frankland, S.-J. V.; Ratcliffe, J. G.; Zhu, J.; Barrera, E. V., *Investigation of the effect of single wall carbon nanotubes on interlaminar fracture toughness of woven carbon fiber-epoxy composites*. Journal of Composite Materials **2011**.
132. Ning, H.; Li, J.; Hu, N.; Yan, C.; Liu, Y.; Wu, L.; Liu, F.; Zhang, J., *Interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced plastic laminates modified with graphene oxide interleaf*. Carbon **2015**, 91, 224-233.
133. Du, X.; Zhou, H.; Sun, W.; Liu, H.-Y.; Zhou, G.; Zhou, H.; Mai, Y.-W., *Graphene/epoxy interleaves for delamination toughening and monitoring of crack damage in carbon fibre/epoxy composite laminates*. Composites Science and Technology **2017**.

134. Hojo, M.; Matsuda, S.; Tanaka, M.; Ochiai, S.; Murakami, A., *Mode I delamination fatigue properties of interlayer-toughened cf/epoxy laminates*. Composites Science and Technology **2006**, 66, 665-675.
135. Yokozeki, T.; Iwahori, Y.; Ishibashi, M.; Yanagisawa, T.; Imai, K.; Arai, M.; Takahashi, T.; Enomoto, K., *Fracture toughness improvement of cfrp laminates by dispersion of cup-stacked carbon nanotubes*. Composites Science and Technology **2009**, 69, 2268-2273.
136. Ye, Y.; Chen, H.; Wu, J.; Chan, C. M., *Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix*. Composites Science and Technology **2011**, 71, 717-723.
137. Kostagiannakopoulou, C.; Loutas, T.; Sotiriadis, G.; Markou, A.; Kostopoulos, V., *On the interlaminar fracture toughness of carbon fiber composites enhanced with graphene nano-species*. Composites Science and Technology **2015**, 118, 217-225.
138. Wang, P.; Zhang, X.; Lim, G.; Neo, H.; Malcolm, A. A.; Xiang, Y.; Lu, G.; Yang, J., *Improvement of impact-resistant property of glass fiber-reinforced composites by carbon nanotube-modified epoxy and pre-stretched fiber fabrics*. Journal of Materials Science **2015**, 50, 5978-5992.
139. Greenhalgh, E., *Failure analysis and fractography of polymer composites*. Elsevier: **2009**.
140. Anderson, T. L.; Anderson, T., *Fracture mechanics: Fundamentals and applications*. CRC press: **2005**.
141. Rheinfurth, M.; Kosmann, N.; Sauer, D.; Busse, G.; Schulte, K., *Lamb waves for non-contact fatigue state evaluation of composites under various mechanical loading conditions*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2012**, 43, 1203-1211.

- 
142. Wichmann, M. H.; Sumfleth, J.; Gojny, F. H.; Quaresimin, M.; Fiedler, B.; Schulte, K., *Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties—benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix*. Engineering Fracture Mechanics **2006**, 73, 2346-2359.
143. Vlasveld, D.; Parlevliet, P.; Bersee, H.; Picken, S., *Fibre–matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2005**, 36, 1-11.
144. Ansari, S.; Giannelis, E. P., *Functionalized graphene sheet—poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **2009**, 47, 888-897.
145. Talreja, R., *Damage and fatigue in composites—a personal account*. Composites Science and Technology **2008**, 68, 2585-2591.
146. Ren, Y.; Li, F.; Cheng, H.-M.; Liao, K., *Tension–tension fatigue behavior of unidirectional single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composite*. Carbon **2003**, 41, 2177-2179.
147. Arai, M.; Hirokawa, J.-i.; Hanamura, Y.; Ito, H.; Hojo, M.; Quaresimin, M., *Characteristic of mode I fatigue crack propagation of CFRP laminates toughened with CNF interlayer*. Composites Part B: Engineering **2014**, 65, 26-33.
148. Kadlec, M.; Nováková, L.; Mlch, I.; Guadagno, L., *Fatigue delamination of a carbon fabric/epoxy laminate with carbon nanotubes*. Composites Science and Technology **2016**, 131, 32-39.
149. Zhang, T.; Xue, Q.; Zhang, S.; Dong, M., *Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials*. Nano Today **2012**, 7, 180-200.
150. Chandrasekaran, S.; Sato, N.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Fiedler, B.; Schulte, K., *Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites*. Composites Science and Technology **2014**, 97, 90-99.

151. Shen, M.-Y.; Chang, T.-Y.; Hsieh, T.-H.; Li, Y.-L.; Chiang, C.-L.; Yang, H.; Yip, M.-C., *Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplatelets reinforced polymer nanocomposites*. Journal of Nanomaterials **2013**, 2013, 9.
152. Yavari, F.; Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N., *Dramatic increase in fatigue life in hierarchical graphene composites*. ACS applied materials & interfaces **2010**, 2, 2738-2743.
153. Abry, J.; Bochard, S.; Chateauminois, A.; Salvia, M.; Giraud, G., *In situ detection of damage in cfrp laminates by electrical resistance measurements*. Composites Science and Technology **1999**, 59, 925-935.
154. Seo, D.-C.; Lee, J.-J., *Damage detection of cfrp laminates using electrical resistance measurement and neural network*. Composite Structures **1999**, 47, 525-530.
155. Hirano, Y.; Yamane, T.; Todoroki, A., *Through-thickness electric conductivity of toughened carbon-fibre-reinforced polymer laminates with resin-rich layers*. Composites Science and Technology **2016**, 122, 67-72.
156. da Costa, E. F. R.; Skordos, A. A.; Partridge, I. K.; Rezai, A., *Rtm processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2012**, 43, 593-602.
157. Zimmer, M.; Cheng, Q.; Li, S.; Brooks, J.; Liang, R.; Wang, B.; Zhang, C., *Comparative characterization of multiscale carbon fiber composite with long and short mwcnts at higher weight fractions*. Journal of Nanomaterials **2012**, 2012, 6.
158. Vilatela, J. J.; Khare, R.; Windle, A. H., *The hierarchical structure and properties of multifunctional carbon nanotube fibre composites*. Carbon **2012**, 50, 1227-1234.
159. El Sawi, I.; Olivier, P. A.; Demont, P.; Bougherara, H., *Processing and electrical characterization of a unidirectional cfrp composite filled with double walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology **2012**, 73, 19-26.
160. Yoo, L.; Kim, H., *Conductivities of graphite fiber composites with single-walled carbon nanotube layers*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing **2011**, 12, 745.

- 
161. Xu, K.; Cao, P.; Heath, J. R., *Scanning tunneling microscopy characterization of the electrical properties of wrinkles in exfoliated graphene monolayers*. Nano letters **2009**, 9, 4446-4451.
162. Zhu, W.; Low, T.; Perebeinos, V.; Bol, A. A.; Zhu, Y.; Yan, H.; Tersoff, J.; Avouris, P., *Structure and electronic transport in graphene wrinkles*. Nano letters **2012**, 12, 3431-3436.
163. Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N. M.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., *The electronic properties of graphene*. Reviews of modern physics **2009**, 81, 109.
164. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., *Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications*. Advanced Materials **2010**, 22, 3906-3924.
165. Du, J.; Cheng, H. M., *The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites*. Macromolecular Chemistry and Physics **2012**, 213, 1060-1077.
166. Wang, X.; Bai, H.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G., *Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films*. Journal of Materials Chemistry **2010**, 20, 9032-9036.
167. Pham, V. H.; Dang, T. T.; Hur, S. H.; Kim, E. J.; Chung, J. S., *Highly conductive poly (methyl methacrylate)(pmma)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of pmma latex and graphene oxide through electrostatic interaction*. ACS applied materials & interfaces **2012**, 4, 2630-2636.
168. Fan, Y.; Wang, L.; Li, J.; Li, J.; Sun, S.; Chen, F.; Chen, L.; Jiang, W., *Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/al 2 o 3 composites*. Carbon **2010**, 48, 1743-1749.
169. Porwal, H.; Grasso, S.; Reece, M., *Review of graphene-ceramic matrix composites*. Advances in Applied Ceramics **2013**, 112, 443-454.
170. Krushnamurty, K.; Rini, M.; Srikanth, I.; Ghosal, P.; Das, A.; Deepa, M.; Subrahmanyam, C., *Conducting polymer coated graphene oxide reinforced c-epoxy*

*composites for enhanced electrical conduction*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2016**, 80, 237-243.

171. Kim, Y.; Kamio, S.; Tajiri, T.; Hayashi, T.; Song, S.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M., *Enhanced thermal conductivity of carbon fiber/phenolic resin composites by the introduction of carbon nanotubes*. Applied physics letters **2007**, 90, 093125.

172. Wang, S.; Qiu, J., *Enhancing thermal conductivity of glass fiber/polymer composites through carbon nanotubes incorporation*. Composites Part B: Engineering **2010**, 41, 533-536.

173. Zhang, B.; Asmatulu, R.; Soltani, S. A.; Le, L. N.; Kumar, S. S. A., *Mechanical and thermal properties of hierarchical composites enhanced by pristine graphene and graphene oxide nanoinclusions*. Journal of Applied Polymer Science **2014**, 40826-40833.

174. Mortazavi, B.; Rabczuk, T., *Multiscale modeling of heat conduction in graphene laminates*. Carbon **2015**, 85, 1-7.

175. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **2004**, 306, 666-669.

176. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S.; Jiang, D.; Katsnelson, M.; Grigorieva, I.; Dubonos, S.; Firsov, A., *Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene*. Nature **2005**, 438, 197-200.

177. Balandin, A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano letters **2008**, 8, 902-907.

178. Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y., *Approaching ballistic transport in suspended graphene*. Nature nanotechnology **2008**, 3, 491-495.

179. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.; Seal, S., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science **2011**, 56, 1178-1271.

- 
180. Bunch, J. S.; Verbridge, S.; Alden, J.; van der Zande, A. M.; Parpia, J.; Craighead, H.; McEuen, P., *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*. Nano letters **2008**, 8, 2458-2462.
181. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *The rise of graphene*. Nature Materials **2007**, 6, 183-191.
182. Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W., *Graphene/polymer nanocomposites*. Macromolecules **2010**, 43, 6515-6530.
183. Verdejo, R.; Bernal, M. M.; Romasanta, L.; Lopez Manchado, M., *Graphene filled polymer nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry **2011**, 21, 3301-3310.
184. Inagaki, M.; Kim, Y.; Endo, M., *Graphene: Preparation and structural perfection*. Journal of Materials Chemistry **2011**, 21, 3280-3294.
185. Berger, C.; Song, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C. c.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A.; Conrad, E.; First, P.; de Heer, W., *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science **2006**, 312, 1191-6.
186. Somani, P.; Somani, S.; Umeno, M., *Planer nano-graphenes from camphor by cvd*. Chemical Physics Letters **2006**, 430, 56-59.
187. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M.; Kong, J., *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. Nano letters **2009**, 9, 30-35.
188. Stankovich, S.; Dikin, D.; Piner, R.; Kohlhaas, K.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.; Ruoff, R., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon **2007**, 45, 1558-1565.
189. Tung, V.; Allen, M.; Yang, Y.; Kaner, R., *High-throughput solution processing of large-scale graphene*. Nature nanotechnology **2009**, 4, 25-29.
190. Park, S.; An, J.; Potts, J. R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R. S., *Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide*. Carbon **2011**, 49, 3019-3023.

191. Wang, G.; Shen, X.; Yao, J.; Park, J., *Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries*. Carbon **2009**, 47, 2049-2053.
192. Szabo, T.; Bourlinos, A.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I., *Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*. Langmuir **2003**, 19, 6050-6055.
193. McAllister, M.; Li, J.-L.; Adamson, D.; Schniepp, H.; Abdala, A.; Liu, J.; Herrera Alonso, M.; Milius, D.; Car, R.; Aksay, I., *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chemistry of materials **2007**, 19, 4396-4404.
194. Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. The Journal of Physical Chemistry B **2006**, 110, 8535-8539.
195. González, Z.; Botas, C.; Alvarez, P.; Roldan, S.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Menéndez, R., *Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries*. Carbon **2012**, 50, 828-834.
196. Wajid, A. S.; Das, S.; Irin, F.; Ahmed, H. S. T.; Shelburne, J. L.; Parviz, D.; Fullerton, R. J.; Jankowski, A. F.; Hedden, R. C.; Green, M. J., *Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production*. Carbon **2012**, 50, 526-534.
197. Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S., *Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design*. The Journal of Physical Chemistry C **2009**, 114, 832-842.
198. Pei, S.; Cheng, H.-M., *The reduction of graphene oxide*. Carbon **2012**, 50, 3210-3228.
199. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J., *Structure of graphite oxide revisited//*. The Journal of Physical Chemistry B **1998**, 102, 4477-4482.



- 
200. Lerf, A.; Buchsteiner, A.; Pieper, J.; Schöttl, S.; Dekany, I.; Szabo, T.; Boehm, H., *Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **2006**, 67, 1106-1110.
201. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews **2010**, 39, 228-240.
202. Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Gutiérrez, M. D.; Ares, P.; Zamani, R.; Arbiol, J.; Morante, J. R.; Menéndez, R., *Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure*. RSC Advances **2012**, 2, 9643-9650.
203. Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B., *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide*. Nature Chemistry **2010**, 2, 581-587.
204. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society **1958**, 80, 1339-1339.
205. You, S.; Luzan, S. M.; Szabó, T.; Talyzin, A. V., *Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide*. Carbon **2013**, 52, 171-180.
206. Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, P.; Granda, M.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Romasanta, L. J.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A.; Menéndez, R., *Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the hummers and brodie methods*. Carbon **2013**, 65, 156-164.
207. Botas, C.; Alvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Gutiérrez, M. D.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R., *Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide*. Carbon **2013**, 52, 476-485.
208. Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Ventrice, C. A., *Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by x-ray photoelectron and micro-raman spectroscopy*. Carbon **2009**, 47, 145-152.

209. Novoselov, K. S.; Fal, V.; Colombo, L.; Gellert, P.; Schwab, M.; Kim, K., *A roadmap for graphene*. Nature **2012**, 490, 192-200.
210. Saito, R.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Dresselhaus, M., *Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes*. Advances in Physics **2011**, 60, 413-550.
211. Potts, J. R.; Shankar, O.; Murali, S.; Du, L.; Ruoff, R. S., *Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites*. Composites Science and Technology **2013**, 74, 166-172.
212. Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in polymer science **2010**, 35, 1350-1375.
213. Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., *Graphene-based polymer nanocomposites*. Polymer **2011**, 52, 5-25.
214. Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S., *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology **2012**, 72, 1459-1476.
215. Teng, C.-C.; Ma, C.-C. M.; Lu, C.-H.; Yang, S.-Y.; Lee, S.-H.; Hsiao, M.-C.; Yen, M.-Y.; Chiou, K.-C.; Lee, T.-M., *Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites*. Carbon **2011**, 49, 5107-5116.
216. Qiu, S.; Wang, C.; Wang, Y.; Liu, C.; Chen, X.; Xie, H.; Huang, Y.; Cheng, R., *Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin*. Express Polymer Letters **2011**, 5, 809-818.
217. Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Srivastava, I.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N., *Fracture and fatigue in graphene nanocomposites*. Small **2010**, 6, 179-183.
218. Martín-Gallego, M.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.; Sangermano, M., *Epoxy-graphene uv-cured nanocomposites*. Polymer **2011**, 52, 4664-4669.

- 
219. Zaman, I.; Phan, T. T.; Kuan, H.-C.; Meng, Q.; La, L. T. B.; Luong, L.; Yousf, O.; Ma, J., *Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength*. Polymer **2011**, 52, 1603-1611.
220. Wang, X.; Jin, J.; Song, M., *An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy*. Carbon **2013**, 65, 324-333.
221. Zhang, K.; Zhang, Y.; Wang, S., *Effectively decoupling electrical and thermal conductivity of polymer composites*. Carbon **2013**, 65, 105-111.
222. Wan, Y.-J.; Tang, L.-C.; Yan, D.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q., *Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process*. Composites Science and Technology **2013**, 82, 60-68.
223. Tang, L.-C.; Wan, Y.-J.; Yan, D.; Pei, Y.-B.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q., *The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites*. Carbon **2013**, 60, 16-27.
224. Wan, Y.-J.; Tang, L.-C.; Gong, L.-X.; Yan, D.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q., *Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties*. Carbon **2014**, 69, 467-480.
225. Yue, L.; Pircheraghi, G.; Monemian, S. A.; Manas-Zloczower, I., *Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets—dispersion and synergy effects*. Carbon **2014**, 78, 268-278.
226. Chang, K.-C.; Hsu, M.-H.; Lu, H.-I.; Lai, M.-C.; Liu, P.-J.; Hsu, C.-H.; Ji, W.-F.; Chuang, T.-L.; Wei, Y.; Yeh, J.-M., *Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel*. Carbon **2014**, 66, 144-153.
227. Liu, W.; Zhou, R.; Zhou, D.; Ding, G.; Soah, J. M.; Yue, C. Y.; Lu, X., *Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites*. Carbon **2015**, 83, 188-197.

228. L. Garrido, L. I. y. C. M., *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros, 158. **2004**, 2
229. Hull, D.; Clyne, T., *An introduction to composite materials*. Cambridge university press: **1996**.
230. Ueki, T.; Nishijima, S.; Izumi, Y., *Designing of epoxy resin systems for cryogenic use*. Cryogenics **2005**, 45, 141-148.
231. Wu, Z.; Mitra, S., *Length reduction of multi-walled carbon nanotubes via high energy ultrasonication and its effect on their dispersibility*. Journal of Nanoparticle Research **2014**, 16, 2563.
232. Terenzi, A.; Vedova, C.; Lelli, G.; Mijovic, J.; Torre, L.; Valentini, L.; Kenny, J. M., *Chemorheological behaviour of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology **2008**, 68, 1862-1868.
233. Khan, U.; May, P.; O'Neill, A.; Coleman, J. N., *Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane*. Carbon **2010**, 48, 4035-4041.
234. Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S., *Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite*. Advanced Materials **2010**, 22, 2694-2697.
235. Yi, Y.; Tawerghi, E., *Geometric percolation thresholds of interpenetrating plates in three-dimensional space*. Physical Review E **2009**, 79, 041134.
236. Vaia, R. A.; Maguire, J. F., *Polymer nanocomposites with prescribed morphology: Going beyond nanoparticle-filled polymers*. Chemistry of Materials **2007**, 19, 2736-2751.
237. Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V., *Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles*. Nature Materials **2009**, 8, 354-359.

- 
238. Toker, D.; Azulay, D.; Shimoni, N.; Balberg, I.; Millo, O., *Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials*. Physical Review B **2003**, 68, 041403.
239. Assael, M. J.; Antoniadis, K. D.; Metaxa, I. N.; Tzetzis, D., *Measurements on the enhancement of the thermal conductivity of an epoxy resin when reinforced with glass fiber and carbon multiwalled nanotubes*. Journal of Chemical & Engineering Data **2008**, 54, 2365-2370.
240. Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; Marco, C.; Gómez-Fatou, M. A.; Ellis, G. J., *Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review*. Current Opinion in Solid State and Materials Science **2014**, 18, 62-80.
241. Ghosh, S.; Bao, W.; Nika, D. L.; Subrina, S.; Pokatilov, E. P.; Lau, C. N.; Balandin, A. A., *Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene*. Nature Materials **2010**, 9, 555-558.
242. Liu, L.; Xiao, L.; Zhang, X.; Li, M.; Chang, Y.; Shang, L.; Ao, Y., *Improvement of the thermal conductivity and friction performance of poly (ether ether ketone)/carbon fiber laminates by addition of graphene*. RSC Advances **2015**, 5, 57853-57859.
243. Cooper, C.; Young, R.; Halsall, M., *Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of raman spectroscopy*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2001**, 32, 401-411.
244. De Heer, W. A., *Nanotubes and the pursuit of applications*. MRS Bulletin **2004**, 29, 281-285.
245. Gao, G.; Cagin, T.; Goddard III, W. A., *Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes*. Nanotechnology **1998**, 9, 184.
246. Harris, P. J. F., *Carbon nanotube science: Synthesis, properties and applications*. Cambridge University Press: **2009**.

247. Smalley, R. E.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P., *Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties, and applications*. Springer Science & Business Media: **2003**; Vol. 80.
248. Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review*. Composites Science and Technology **2001**, 61, 1899-1912.
249. Dai, H., *Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties*. Accounts of Chemical Research **2002**, 35, 1035-1044.
250. Ci, L.; Bai, J., *The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness*. Composites Science and Technology **2006**, 66, 599-603.
251. Rong, H.; Dahmen, K.-H.; Garmestani, H.; Yu, M.; Jacob, K. I., *Comparison of chemical vapor deposition and chemical grafting for improving the mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes*. Journal of Materials Science **2013**, 48, 4834-4842.
252. Fan, W.; Wang, Y.; Wang, C.; Chen, J.; Wang, Q.; Yuan, Y.; Niu, F., *High efficient preparation of carbon nanotube-grafted carbon fibers with the improved tensile strength*. Applied Surface Science **2016**, 364, 539-551.
253. Purslow, D., *Matrix fractography of fibre-reinforced epoxy composites*. Composites **1986**, 17, 289-303.
254. Robertson, R. E.; Mindroiu, V. E.; Cheung, M.-F., *Fracture in epoxy matrix resins*. Composites Science and Technology **1985**, 22, 197-207.
255. Siddiqui, N. A.; Woo, R. S.; Kim, J.-K.; Leung, C. C.; Munir, A., *Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of cfrps with nanoclay-filled epoxy matrix*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2007**, 38, 449-460.